

Etude analytique de la Diaminoglyoxime

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de Docteur ès sciences chimiques

par

Ilias KAPÉTANIDIS

de

Thessalonique (Grèce)

Thèse N° 1272

Etude analytique de la Diaminoglyoxime

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de Docteur ès sciences chimiques

par

Ilias KAPÉTANIDIS

de

Thessalonique (Grèce)

Thèse N° 1272



Editions Médecine et Hygiène
GENÈVE
1958

La faculté des sciences, sur le préavis de Monsieur le professeur Paul-E. Wenger, autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 10 juillet 1957.

Le doyen :

Fernand Chodat

Thèse N° 1272

Que Messieurs les professeurs Paul-E. Wenger et Denys Monnier trouvent ici l'expression de ma vive gratitude, tant pour les encouragements que pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu me témoigner au cours du présent travail.

Je remercie également Monsieur le professeur B. Susz qui, très aimablement, a accepté de discuter avec moi certaines questions d'ordre purement physicochimique.

A mon cher Maître, Monsieur le professeur Paul-E. Wenger,
témoignage de ma profonde reconnaissance.

TABLE DES MATIERES

1.	Introduction	page	7
2.	Préparation de la DAG selon la méthode de Fischer		9
3.	Détermination des constantes de dissociation		11
4.	Solubilité de la DAG dans l'eau		32
5.	Complexes Ni-DAG en milieu acide		33
6.	Etude du chélate Ni-DAG		47
7.	Complexes Ni-DAG en milieu alcalin		50
8.	Essais d'extraction du chélate Ni-DAG		54
9.	Dosage du nickel en absence et en présence de cobalt		54
10.	Résumé		56
11.	Références bibliographiques		58



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ETUDE ANALYTIQUE DE LA DIAMINOGLYOXIME

I. INTRODUCTION

La diaminoglyoxime fut découverte en 1889, presque simultanément par J. Ephraïm (1), E. Fischer (2) et F. Tiemann (3). Ephraïm l'obtint en faisant réagir l'hydroxylamine sur l'acide rubéanique, Fischer par l'action du cyanogène sur l'hydroxylamine et Tiemann par l'action de la cyananiline sur l'hydroxylamine.

Ce corps figure dans la littérature chimique sous plusieurs noms différents: dioxime de l'oxamide, diamidoxime de l'acide oxalique, oxalènediamidoxime, diamino-éthane-dioxime, diaminoglyoxime. Nous avons retenu ce dernier à cause de sa simplicité et, aussi, parce qu'il évoque les parentés du réactif avec les autres α -dioximes, (diméthyl- ou diphénylglyoxime).

Dans la suite de notre travail, la diaminoglyoxime sera désignée par l'abréviation DAG.

La DAG, $\text{HON}=\text{C}(\text{NH}_2)-(\text{NH}_2)\text{C}=\text{NOH}$, se présente sous forme de prismes incolores, relativement peu solubles dans l'eau, très peu solubles dans l'alcool et insolubles dans le reste des solvants organiques usuels (4, 5, 6).

La solubilité de la DAG dans l'eau est néanmoins suffisante pour qu'une solution aqueuse puisse être utilisée comme réactif, ce qui constitue un grand avantage vis-à-vis de la diméthylglyoxime. D'autre part, le précipité formé avec le nickel est de forme cristalline, très facile à filtrer et ne présente pas la tendance de "grimper" sur les parois du creuset lors de la filtration. Enfin, la préparation de la DAG est de loin plus simple que

celle de n'importe quelle autre dioxime (7, 8).

C'est Tschugaeff (9) qui, en 1907, entreprit le premier une étude de ce réactif et en étudia les propriétés analytiques. Comme il s'y attendait, Tschugaeff constata que la DAG agit tantôt comme une diamine, tantôt comme une dioxime et fournit ainsi plusieurs sortes de complexes avec le nickel, suivant le pH du milieu. En effet, en milieu acide ce réactif agit comme une diamine et donne deux complexes, solubles dans l'eau et correspondant aux formules $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_4)_2] \text{X}_2$ et $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_4)_3] \text{X}_2$, ou

$\text{X} = \text{Cl}'$ ou NO_3' . Le premier de ces complexes est coloré en bleu, le second en bleu violet. Par contre, en milieu très légèrement acide ou neutre la DAG agit comme une véritable α -dioxime et fournit avec le nickel un précipité coloré en orange, insoluble dans l'eau et répondant à la formule $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Sous l'action de la chaleur, ce corps perd facilement ses deux molécules d'eau et prend alors une coloration plus foncée. En milieu suffisamment alcalin il se redissout pour donner une solution colorée en rouge brun.

Après Tschugaeff, peu de chimistes se sont occupés de ce réactif et ils semblent tous ignorer ses travaux (7, 8, 10-17).

Dubský et son école étudièrent la composition des complexes que donne la DAG avec le Cu et le Ni (14, 15). Chatterjee étudia de son côté les complexes du Ni, du Cu, du Co et du Hg (10-12). Enfin Kuraš adapta à l'échelle microchimique la méthode préconisée pour le macrodosage du nickel (7, 8).

Toutes ces études ont un caractère plutôt empirique. Aussi sont-elles d'une utilité restreinte pour l'analyste. On ne trouve pas dans la littérature des données concernant la solubilité du réactif dans l'eau, ses constantes de dissociation, ou encore les constantes de stabilité des complexes formés avec le nickel. Enfin, seul Chatterjee a abordé le problème de la séparation nickel-cobalt et ceci d'une manière assez incomplète (12).

Nous avons donc entrepris une étude physicochimique de la DAG afin de combler ces lacunes et de pouvoir ainsi nous prononcer sur son utilité dans la chimie analytique.

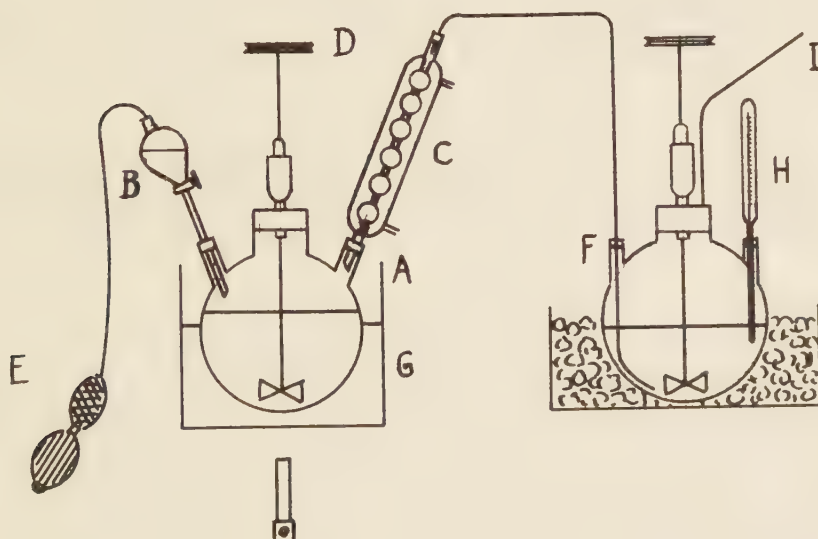
2. PREPARATION DE LA DIAMINOGLYOXIME

SELON LA METHODE DE FISCHER

Nous avons suivi la méthode de Fischer (2) à laquelle nous avons apporté certaines modifications qui nous ont permis d'augmenter sensiblement le rendement.

Nous nous sommes servi de l'appareil représenté par la figure 1.

Figure 1



1500 ml d'eau distillée et 375 gr (1,5 mole) de sulfate de cuivre (pentahydraté) sont placés dans le ballon A. D'autre part, une solution saturée renfermant 195 gr de cyanure de potassium (3 mole) est placée dans l'entonnoir à robinet B. Cet entonnoir doit être muni d'un compte-gouttes, sans quoi il serait impossible de suivre le débit de la solution du cyanure. En effet, pendant la réaction, le cyanogène agit sur la solution du cyanure et la colore en brun-noir. Dans le ballon F, entouré d'un mélange de sel et de glace, on porte 69,5 gr (1 mole) de chlorhydrate d'hydroxylamine, "Merck, pro analysi" et on y ajoute environ 150 ml d'eau bidistillée. En ce moment, une molécule-gramme de KOH "Merck, pro analysi", dissoute dans environ 150 ml d'eau, est versée très lentement et avec agitation continue dans le ballon F. Au cours de cette opération, la température doit rester aussi basse que possible (autour de 10° environ). La neutralisation terminée, on chauffe le bain d'eau G à l'ébullition et on laisse couler le KCN, aussi rapidement que possible, dans la solution du sulfate de cuivre. La réaction est violente, mais le cyanogène produit est très avidement absorbé par l'hydroxylamine libre. La DAG formée précipite dans le ballon F sous forme d'une masse cristalline. Au cours de la préparation, on arrête quatre fois la production du cyanogène, on aspire rapidement le contenu du ballon F dans un autre récipient et on le filtre, pour séparer la DAG formée et éviter ainsi un contact trop prolongé entre cette dernière et le cyanogène, ce qui conduirait à la formation de quantités importantes de sous-produits. Le liquide filtré est immédiatement retourné au ballon F et l'opération ainsi continuée jusqu'à la fin.

La réaction cyanogène-hydroxylamine est fortement exothermique. C'est la raison pour laquelle nous refroidissons la solution à l'aide d'un mélange glace-sel. Dans ces conditions la température dans le ballon F ne dépasse pas les 10° C et le rendement se trouve ainsi amélioré.

La DAG obtenue est lavée avec un peu d'eau froide, essorée sur un Büchner et dissoute dans le minimum possible d'eau bouillante (environ 200 ml). Après adjonction d'un peu de norite, la solution bouillante est filtrée sur un entonnoir à parois chauffantes, muni de deux filtres plissés. La DAG cristallise dans le filtrat sous forme de prismes incolores, bien développés, P.F. (avec décomposition) 200° - 201°, litt. 196°, 202° (4). On obtient ainsi 28 - 30 gr (0,237-0,254 mole) de DAG très pure, ce qui correspond à un rendement de 47,5-51 %, calculé d'après l'hydroxylamine mise en jeu. Fischer indique un rendement de 30 % (2).

$C_2H_6O_2N_4$. Calculé N = 47,55% . Trouvé N = 47,41% . *

* (Analyse effectuée par Monsieur le docteur K. Eder que nous tenons à remercier.)

3. DETERMINATION DES CONSTANTES DE DISSOCIATION

La détermination des constantes de dissociation de la DAG dans l'eau a été effectuée par titrage pH-métrique d'une part et par spectrophotométrie d'autre part.

a) Détermination pH-métrique

Principe. On titre une solution acide ou alcaline du réactif et l'on trace la courbe qui donne la variation du pH en fonction de la quantité de l'alcali ou de l'acide ajouté. Cette courbe permet par la suite de calculer les constantes.

Appareillage et produits de départ. Les mesures ont été effectuées à l'aide des appareils Beckmann H 2 et Metrohm Präzisionsmodel E 187. D'autre part, le système de mesures était composé d'une électrode de verre et d'une électrode de référence (au calomel saturé ou au chlorure d'argent).

Les solutions titrées d'acide chlorhydrique et de soude ont été préparées à partir de solutions Titrisol de Merck. Nous les avons conservées dans des microburettes automatiques de Haack (Vienne) dont le flacon était paraffiné et toutes les voies de communication avec l'atmosphère munies de tubes à ascarite. De cette façon nous n'avons jamais eu l'occasion de constater la présence d'acide carbonique dans la soude.

Pour la préparation de ces solutions, de même que pour toutes nos mesures, nous avons employé de l'eau bidistillée, bouillie et refroidie dans un courant d'azote, barbotant au préa-

lable dans deux flacons laveurs remplis de potasse à 50 %.

Le pH de cette eau est en général de l'ordre de 6,5 et sa conductibilité de 7.10^{-7} mhos environ.

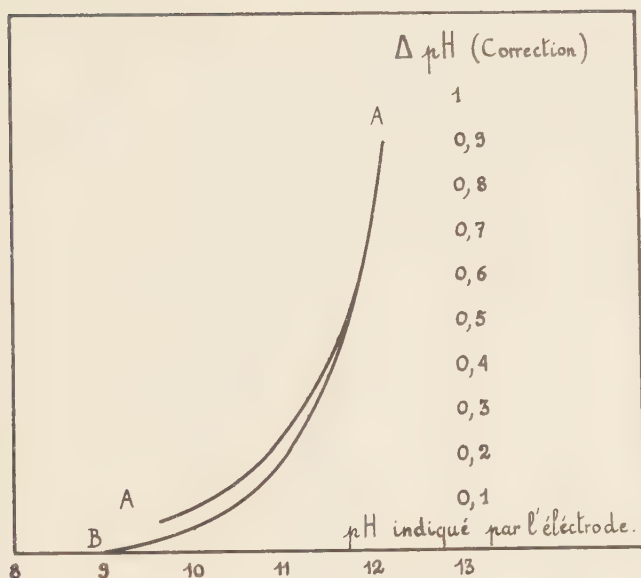
Les valeurs données par les électrodes de verre sont en général bien reproductibles. Cependant, nous avons remarqué-que, lorsqu'on effectue un titrage en milieu alcalin (contact prolongé du verre avec l'alcali) l'électrode s'altère momentanément et, autour du point de neutralisation, elle indique des valeurs de pH beaucoup trop basses. Elle revient par la suite à son état normal. Ce phénomène n'a pas lieu lorsqu'on titre une solution acide avec un alcali.

L'erreur due à l'ion sodium, en milieu alcalin, est négligeable pour l'électrode "Amber" Beckmann (No 8990-90) et jusqu'à un pH de 13. Elle est assez importante pour l'électrode combinée Metrohm (EA 121) mais les valeurs indiquées sont bien reproductibles. On peut donc utiliser même cette électrode jusqu'à un pH de 13. Nous donnons ici la courbe de correction valable pour cette électrode, courbe que nous avons déterminée à l'aide d'une série de solutions tampon selon Sørensen. (figure 2, tableau 1).

Tableau 1

pH réel selon Sørensen	pH indiqué par l'électrode	Δ pH
9,71	9,64	0,07
10,48	10,31	0,17
11,07	10,85	0,22
11,56	11,25	0,31
12,09	11,62	0,47
12,67	11,96	0,71
13,07	12,16	0,91

Figure 2



- A) Courbe de correction établie par nous.
 B) Courbe de correction donnée par la maison Metrohm AG.
 (Valables pour 20° C et pour $C_{Na^+} = 0,1 \text{ M}$)
 $\text{pH réel} = \text{pH mesuré} + \Delta \text{pH}$
 (Comme pH réel nous entendons celui qu'aurait indiqué une électrode à hydrogène).

Mesures. Nous avons effectué plusieurs titrages du réactif et nous avons constaté que les erreurs maxima sont de $\pm 0,03$ unités de pH en milieu acide et de $\pm 0,07$ unités en milieu alcalin. Les résultats les plus précis ont été obtenus avec un système d'électrodes Beckmann (verre "ambre" - calomel) et le potentiomètre Metrohm E 187.

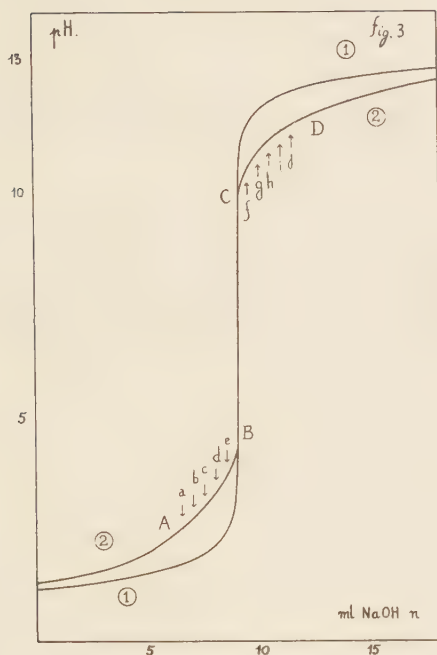
Le tableau 2 et la figure 3 représentent les données moyennes de trois titrages.

Tableau 2

- 1) Titration de 100 ml d'acide chlorhydrique 0,09 N par la soude N
- 2) Titration d'une solution renfermant $3 \cdot 10^{-3}$ mole de DAG et $9 \cdot 10^{-3}$ mole d'HCl, dans un volume total de 100 ml, par la soude N (à $20^{\circ} \pm 1^{\circ} \text{C}$).

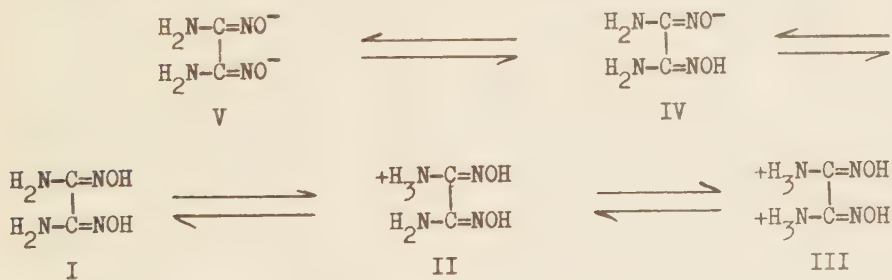
ml de NaOH N	1 pH	2 pH	ml de NaOH N	1 pH	2 pH	ml de NaOH N	1 pH	2 pH
0	1,15	1,30	7,9	2,10	3,26	10,6	12,04	11,22
1	1,20	1,40	8 (d)	2,15	3,32	10,7	12,06	11,25
2	1,25	1,49	8,1	2,20	3,39	10,8	12,08	11,31
3	1,30	1,60	8,2	2,23	3,47	10,9	12,12	11,35
4	1,40	1,73	8,3	2,30	3,51	11 (i)	12,15	11,40
4,1	1,42	1,75	8,4	2,35	3,60	11,5(j)	12,24	11,55
4,2	1,43	1,77	8,5(e)	2,43	2,70	12	12,31	11,65
4,3	1,43	1,79	8,6	2,55	3,79	12,5	12,36	11,77
4,4	1,46	1,80	8,7	2,70	3,90	13	12,43	11,85
4,5	1,47	1,83	8,8	2,88	4,10	13,1	12,44	11,90
4,6	1,47	1,85	8,9	3,20	4,33	13,2	12,45	11,90
4,7	1,48	1,89	9	5,33	4,92	13,3	12,46	11,93
4,8	1,50	1,91	9,1	10,60	9,64	13,4	12,47	11,95
4,9	1,51	1,93	9,2	11,12	10,07	13,5	12,49	11,96
5	1,52	1,95	9,3	11,29	10,32	13,6	12,49	11,98
5,5	—	2,11	9,4	11,41	10,45	13,7	12,50	12,01
6	1,65	2,31	9,5(f)	11,57	10,56	13,8	12,50	12,02
6,5(a)	—	2,50	9,6	11,63	10,65	13,9	12,51	12,03
7 (b)	1,81	2,75	9,7	11,68	10,73	14	12,52	12,03
7,1	1,80	2,82	9,8	11,77	10,80	14,5	12,56	12,11
7,2	1,83	2,89	9,9	11,82	10,87	15	12,59	12,16
7,3	1,84	2,93	10 (g)	11,85	10,93	15,5	12,63	12,23
7,4	1,90	2,99	10,1	11,90	10,98	16	12,66	12,29
7,5(c)	1,91	3,04	10,2	11,93	11,04	16,5	12,69	12,34
7,6	1,98	3,10	10,3	11,96	11,08	17	12,71	12,40
7,7	2,01	3,15	10,4	11,99	11,13	17,5	12,72	12,45
7,8	2,05	3,20	10,5(h)	12,02	11,18	18	12,75	12,50

Figure 3



Interprétation des résultats et calcul des constantes d'ionisation

Théoriquement, on pourrait prévoir quatre possibilités d'ionisation de la DAG, selon le schéma:



En réalité, ainsi que l'étude spectrophotométrique nous l'a montré, seuls les ions (II), (IV) et (V) se forment en solution aqueuse et encore le dernier n'existe que si le pH du milieu est suffisamment élevé. Il est néanmoins surprenant que la courbe de titrage (figure 3) ne présente aucune inflexion caractéristique aux points

équivalents. Dans la région du pH où nous avons travaillé (1-13), l'ion (V) ne se forme qu'en très petites quantités; sa présence donc est sans influence sur l'allure de la courbe de titrage et il n'intervient pas de façon appréciable dans les calculs.

Pour faciliter le calcul, nous représenterons la DAG non ionisée par HR, l'ion (II) par HRH^+ et l'ion (IV) par R' . Ceci pour souligner le fait que ce n'est pas le même atome d'azote qui capte ou cède les protons.

En milieu acide, nous sommes en présence des ions suivants: HRH^+ , H^+ , Na^+ , OH' et, aussi, de la forme non ionisée HR; (théoriquement l'ion R' existe aussi, mais il est parfaitement négligeable dans le calcul). Nous pouvons donc poser les équations suivantes, valables pour la région AB de la courbe 2 (figure 3) :

$$a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{HR}} / a_{\text{HRH}^+} = K_a \quad (1)$$

$$C_{\text{HR}} + C_{\text{HRH}^+} = C_T \quad (2)$$

$$C_{\text{H}^+} + C_{\text{Na}^+} + C_{\text{HRH}^+} = C_{\text{Cl}'} + C_{\text{OH}'} \quad (\text{électroneutralité de la solution}) \quad (3)$$

Dans ces équations, a représente l'activité d'un ion; elle est reliée à sa concentration C par l'expression $a_X = C_X f_X$, où f_X = le coefficient d'activité de l'ion en question. C_T représente la concentration totale du réactif dans la solution. D'autre part, pour la DAG non ionisée, nous admettons $f_{\text{HR}} = 1$, c'est-à-dire $a_{\text{HR}} = C_{\text{HR}}$. Etant donné que dans la région de nos calculs, la concentration des ions OH' reste inférieure à 10^{-10} , nous pouvons négliger $C_{\text{OH}'}$ dans l'équation (3) et écrire:

$$C_{\text{H}^+} + C_{\text{Na}^+} + C_{\text{HRH}^+} = C_{\text{Cl}'} \quad (3a)$$

En remplaçant dans l'équation (1) a_{HR} et a_{HRH^+} par leurs équivalents tirés des équations (2) et (3a), nous avons finalement:

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+}}{f_{\text{HRH}^+}} \cdot \frac{(C_T - C_{\text{Cl}'} + C_{\text{Na}^+}) f_{\text{H}^+} + a_{\text{H}^+}}{(C_{\text{Cl}'} - C_{\text{Na}^+}) f_{\text{H}^+} - a_{\text{H}^+}} \quad (4)$$

Dans cette expression, a_{H^+} est donné directement par le pH-mètre, C_T , $C_{\text{Cl}'}$ et C_{Na^+} sont connus. Par contre les coefficients d'activité f_{H^+} et f_{HRH^+} doivent être calculés d'après la formule de

Debye-Hückel:

$$-\log f_i = \frac{0,506 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + 0,33 \cdot 10^8 r \sqrt{I}}$$

valable pour une solution de force ionique (I) comprise entre 0,02 et 0,2, f_i étant le coefficient d'activité de l'ion i et z_i sa valence.

Le problème le plus délicat qui se pose lors de l'emploi de cette formule est le choix du paramètre r. Conway (18) donne pour l'ion hydrogène $r = 9 \text{ \AA}$, valeur que nous avons adoptée pour tous nos calculs. En ce qui concerne l'ion HRH^+ , nous avons adopté, en première approximation et en nous basant sur les dimensions d'un modèle stéréochimique, la valeur moyenne de $5 \text{ \AA}$.

Le tableau suivant (3) représente un exemple de calcul de la constante K_a à cinq différents points de la courbe 2 de la figure 3.

Tableau 3
Calcul de la constante K_a

point	a	b	c	d	e
pH	2,50	2,75	3,04	3,32	3,70
V_t en ml	106,5	107,0	107,5	108,0	108,5
$C_T - C_{\text{Cl}^-} + C_{\text{Na}^+}$ mole/lit	$2,35 \cdot 10^{-2}$	$1,87 \cdot 10^{-2}$	$1,395 \cdot 10^{-2}$	$0,925 \cdot 10^{-2}$	$0,46 \cdot 10^{-2}$
$C_{\text{Cl}^-} - C_{\text{Na}^+}$ mole/lit	$0,47 \cdot 10^{-2}$	$0,935 \cdot 10^{-2}$	$1,395 \cdot 10^{-2}$	$1,85 \cdot 10^{-2}$	$2,30 \cdot 10^{-2}$
f_{H^+}	0,831	0,836	0,834	0,837	0,837
f_{HRH^+}	0,794	0,795	0,794	0,796	0,796
I	0,0866	0,085	0,084	0,083	0,083
$\sqrt{I}$	0,294	0,292	0,290	0,288	0,288
pK_a	2,91	2,81	2,87	2,91	2,87

Nous obtenons donc pour pK_a la valeur de $2,87 \pm 0,05$.

Il est bien entendu que cette valeur dépend en partie du paramètre r de l'équation Debye-Hückel. C'est pour cette raison que nous avons entrepris, par la suite, une nouvelle détermination de la constante, dans des solutions de force ionique inférieure à 0,02. Pour ces solutions l'on peut appliquer la formule simplifiée de Debye-Hückel qui élimine le paramètre r :

$$-\log f_i = 0,506 z_i^2 \sqrt{I}.$$

Il est évident que, dans ces conditions, nous avons $f_{HRH} = f_H$, ce qui simplifie les calculs.

Détermination de la constante K_a en solution diluée

Pour nos mesures, nous avons préparé une série de cinq solutions renfermant toutes deux molécules de DAG par molécule d'acide chlorhydrique, à des concentrations différentes. Le tableau 4 indique les pH de ces solutions, mesurées à 20°. On remarquera que pour ces solutions nous avons $C_T = 2 C_{Cl}$.

Si nous calculons la constante pK_a d'après les données du tableau 4 nous trouvons cette fois-ci la valeur de $2,95 \pm 0,05$. Nous constatons que cette valeur n'est pas très éloignée de celle qui a été trouvée lorsque nous avons admis $r = 5 \text{ \AA}$.

Tableau 4

Sol.n°	C_{DAG}	C_{HCl}	I	$\sqrt{I}$	pH à 20°	pKa
1	10^{-3}	$0,5 \cdot 10^{-3}$	0,0009	0,03	3,41 ??	2,60 ??
2	$5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,00314	0,056	3,22	2,96
3	10^{-2}	$0,5 \cdot 10^{-2}$	0,00575	0,0758	3,16	2,99
4	$2 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	0,0111	0,105	3,06	2,92
5	$3 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,015	0,121	3,05	2,93

Par la suite, nous avons voulu évaluer le paramètre r de la DAG et, dans ce but, nous avons préparé une série de solutions renfermant toutes $3 \cdot 10^{-3}$ mole de réactif et $1,5 \cdot 10^{-3}$ mole d'acide chlorhydrique avec des quantités variables de chlorure de sodium. Le tableau 5 reproduit les résultats des mesures du pH de ces solutions.

Tableau 5

Sol. n°	C _{DAG}	C _{HCl}	C _{NaCl}	I	$\sqrt{I}$	pH à 20°
1	3.10^{-2}	$1,5.10^{-2}$	3.10^{-1}	0,315	0,561	3,10
2	3.10^{-2}	$1,5.10^{-2}$	2.10^{-1}	0,215	0,464	3,09
3	3.10^{-2}	$1,5.10^{-2}$	$1,5.10^{-1}$	0,165	0,406	3,08
4	3.10^{-2}	$1,5.10^{-2}$	1.10^{-1}	0,115	0,339	3,07
5	3.10^{-2}	$1,5.10^{-2}$	5.10^{-2}	0,065	0,255	3,07

Connaissant K_a et le paramètre r de l'ion H^+ , nous pouvons maintenant calculer le r de la DAG. Le calcul nous donne pour les cinq solutions du tableau 5 :

Sol. n° 1: 14,4 Å; 2: 17,5 Å; 3: 15,1 Å; 4: 12,1 Å; 5: 11,7 Å.

Sans doute, ces valeurs sont-elles assez éloignées de celle de 5 Å que nous avons adoptée pour notre première détermination de la constante K_a . Néanmoins, il est à remarquer qu'une grande erreur commise lors de l'évaluation du paramètre r n'exerce qu'une petite influence sur la valeur finale de la constante de dissociation du système étudié.

Remarquons enfin que r semble diminuer lorsque la force ionique augmente, mais les erreurs expérimentales sont beaucoup trop grandes pour que nous puissions tirer des conclusions valables.

En milieu alcalin, nous sommes en présence des ions suivants: R' , H' , Na^+ , Cl^- , OH^- et, aussi, de la forme non ionisée HR. (Théoriquement l'ion HRH^+ existe aussi, mais il est parfaitement négligeable dans les calculs). Quant à la forme $\begin{matrix} H_2N-C=NO^- \\ | \\ H_2N-C=NO^- \end{matrix}$, entièrement ionisée, (voir page 16) nous avons déjà vu qu'elle peut être également négligée dans les calculs sans qu'il en résulte des erreurs appréciables.

Nous pouvons donc poser les équations suivantes, valables pour la région CD de la courbe 2 (figure 3).

$$(5) \quad a_H \cdot a_{R'} / a_{HR} = K_b$$

$$(6) \quad C_{HR} + C_{R'} = C_T$$

$$(7) \quad C_H + C_{Na^+} = C_{Cl'} + C_{OH'} + C_{R'} \quad (\text{équation d'électroneutralité})$$

Etant donné que, dans la région de nos calculs, la concentration des ions H^+ reste inférieure à 10^{-10} , nous pouvons négliger C_H dans l'équation (7) et l'écrire:

$$C_{Na^+} = C_{Cl'} + C_{OH'} + C_{R'} \quad (7a)$$

En remplaçant dans l'équation (5) $a_{R'}$ et a_{RH} par leurs équivalents tirés des équations (6) et (7) nous obtenons finalement:

$$K_b = a_H \cdot f_{R'} \cdot \frac{(C_{Na^+} - C_{Cl'}) f_{OH'} - a_{OH'}}{(C_T + C_{Cl'} - C_{Na^+}) f_{OH'} + a_{OH'}} \quad (8)$$

Le tableau suivant (6) reproduit le calcul de la constante K_b du couple R'/RH . Pour le calcul nous avons admis que le paramètre r de l'ion R' vaut 15 Å (voir page 19), celui de l'ion OH' 3,5 Å (18) et le produit ionique de l'eau $10^{-13,94}$ (19).

Tableau 6
Calcul de la constante K_b

point	f	g	h	i	j
V_t (ml)	109,5	110	110,5	111	111,5
$C_T + C_{Cl'} - C_{Na}$ mole/lit	$2,28 \cdot 10^{-2}$	$1,82 \cdot 10^{-2}$	$1,36 \cdot 10^{-2}$	$0,90 \cdot 10^{-2}$	$0,448 \cdot 10^{-2}$
$C_{Na} - C_{Cl'}$ mole/lit	$0,457 \cdot 10^{-2}$	$0,910 \cdot 10^{-2}$	$1,36 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$2,24 \cdot 10^{-2}$
$f_{OH'}$	0,777	0,775	0,775	0,773	0,772
$f_{R'}$	0,869	0,868	0,866	0,866	0,865
I	0,0868	0,0908	0,095	0,0992	0,103
$\sqrt{I}$	0,294	0,301	0,308	0,315	0,321
pH	10,56	10,93	11,18	11,40	11,55
pK_b	11,38	11,33	11,38	11,41	11,37

Nous trouvons donc pour pK_b la valeur de $11,37 \pm 0,07$

b) Détermination spectrophotométrique des constantes de dissociation

Principe Considérons le cas général d'un acide AH et de la base correspondante A', dont chacun possède un spectre d'absorption déterminé. Il est évident qu'une solution aqueuse renfermant l'acide et la base aura un spectre d'absorption qui sera une composante des spectres des deux constituants et dont la forme dépendra des quantités respectives d'acide et de base présentes dans cette solution.

Soit $C_T = C_{AH} + C_{A'}$, la quantité initiale d'acide mise en solution et x le degré de dissociation de cet acide. Selon la loi classique d'action de masse, nous avons:

$$a_H \cdot a_{A'} / a_{AH} = K \quad (1)$$

qui peut s'écrire aussi:

$$a_H \cdot C_T x f_{A'} / C_T (1-x) f_{AH} = K. \quad (2)$$

D'autre part, si nous considérons les absorptions pour une longueur d'onde donnée, nous avons:

$$D = E_S C_T = E_{AH} C_T (1-x) + E_{A'} C_T x \quad (3)$$

où D est la densité optique de la solution mesurée et E_S , E_{AH} et

$E_{A'}$, sont respectivement les coefficients moléculaires d'extinction de la solution examinée, de l'acide pur et de la base pure.

De cette dernière équation, nous obtenons: $x = (E_S - E_{AH}) / (E_{A'} - E_{AH}) \quad (4)$

Il est à signaler que, lorsque nous posons l'équation (3), nous admettons que la loi de Beer est valable, ce qui correspond assez bien à la réalité, dans notre cas où les mesures sont effectuées sur des solutions de force ionique constante, d'une part, et dans lesquelles d'autre part la concentration du corps à étudier est de l'ordre de 10^{-4} mole/lit.

Si dans l'équation (2) on remplace x par sa valeur tirée de (4), on obtient finalement:

$$K = a_H \cdot \frac{f_{A'}}{f_{AH}} \cdot \frac{E_S - E_{AH}}{E_{A'} - E_S} \quad (5)$$

Ce sont Stenström et Goldsmith (20) qui, en 1926, furent les premiers à préconiser la méthode spectrophotométrique

pour la détermination des constantes de dissociation des acides. La formule proposée par ces auteurs, selon laquelle $K = \frac{[H^+](E_s - E_{AH})}{(E_A - E_s)}$ n'est pas très éloignée de la nôtre.

Cependant, Stenström et Goldsmith ne tiennent pas compte des coefficients d'activité; aussi avons-nous cru utile de modifier leur formule en conséquence.

Nous tenons à signaler que Banks et Carlson (21), dans une publication récente, admettent que la constante déterminée par la méthode spectrophotométrique est la constante apparente et que la constante thermodynamique est donnée par la relation:

$$pK = [pH + 0,509 \sqrt{I}/(1 + \sqrt{I})] + \log_{10}([acid] / [salt])$$

Pourtant cette formule ne nous semble pas correcte. C'est pourquoi nous utiliserons pour nos calculs la formule (5) que nous avons établie en tenant compte des activités d'une façon rigoureuse.

Appareillage. Pour nos mesures, nous nous sommes servi du spectrophotomètre Unicam SP 500 et de cuves de quartz de 1 cm de longueur.

Nous avons procédé à un examen optique des cuves, remplies d'eau bidistillée et nous avons constaté qu'elles présentent pour la région de 200-260 mμ une différence d'absorption sensible. Le tableau 7 représente les valeurs moyennes de correction, établies d'après trois séries de mesures. A ce propos, signalons que les mesures dans la région de 200-250 mμ sont extrêmement délicates et que la moindre impureté sur les faces optiques des cuves produit une absorption parasite apte à modifier sensiblement la forme du spectre étudié. Il est donc nécessaire de bien nettoyer les cuves, en les traitant au mélange sulfonitrique, puis à l'eau et à l'alcool et en les essuyant très soigneusement avec du coton hydrophile jusqu'à ce qu'elles soient parfaitement sèches.

Avant de déterminer le spectre d'absorption d'une solution, nous avons vérifié qu'elle ne présente pas l'effet Tyndall. Dans ces conditions, les erreurs commises sur la détermination de l'absorption ($\log I_0/I$) sont de l'ordre de $\pm 0,005$ unités. L'appareil lui-même donne des résultats reproductibles à $\pm 0,002$ unités près, du moins jusqu'à une absorption égale à 1,2.

Tableau 7

Différence d'absorption entre deux cuves conjuguées A et B

$$D = \log \frac{I_A}{I_B}$$

λ	D	λ	D	λ	D	λ	D
200	0,008	222,5	0,008	240	0,022	257,5	0,007
205	0,009	225	0,010	242,5	0,023	260	0,004
210	0,007	227,5	0,013	245	0,021	265	0,002
212,5	0,007	230	0,014	247,5	0,017	270	0,001
215	0,007	232,5	0,017	250	0,015	280	0,001
217,5	0,007	235	0,020	252,5	0,011	290	0,001
220	0,007	237,5	0,022	255	0,009	300	0,001

Enfin nous avons contrôlé l'appareil en prenant les spectres du nitrate et du chromate de potassium, corps qui ont été bien étudiés à ce point de vue, et nous avons constaté une bonne concordance entre nos données et celles de la littérature (22-25).

Mesures. Quelques essais préliminaires avec la DAG ont été effectués afin de nous assurer de la stabilité de ses solutions. Celles-ci restent parfaitement stables pendant plusieurs jours, même en milieu très acide ou très alcalin et leur spectre ne varie pas.

Nous avons effectué nos mesures sur une série de solutions 10^{-4} M en DAG et de pH différents, couvrant toute la gamme de 1 à 13. De plus, ces solutions étaient additionnées de quantités variables de chlorure de sodium, afin que leur force ionique restât constante et égale à 0,1. (il est évident que les solutions de pH 1 et 13 ont d'elles-mêmes une forme ionique égale à 0,1).

Les solutions ayant un pH compris entre 5 et 10 n'acquièrent un pH stable qu'après un temps prolongé. Nous avons contrôlé leur pH avant et après chaque détermination du spectre afin de nous assurer qu'il n'avait pas varié au cours des mesures. Les résultats (corrigés pour la différence d'absorption des cuves

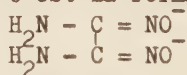
entre 200 et 260 mμ) sont représentés par le tableau 8 et la figure 4. Ils expriment la densité optique des différentes solutions de la DAG, mesurée par rapport à une solution renfermant tous les autres constituants (ClNa, HCl ou NaOH) sauf le réactif.

Discussion générale des résultats

L'ensemble des courbes de la figure 4 nous donne déjà une idée assez concrète de l'ionisation de la DAG et des formes différentes sous lesquelles elle peut exister en milieu aqueux. En milieu acide et jusqu'à un pH d'environ 4,5, on observe une évolution continue du spectre, constitué par une seule bande d'absorption dans l'ultra-violet. L'intensité de cette bande augmente avec le pH et simultanément son maximum se déplace vers le visible. En outre, toutes les courbes d'absorption passent par un point isobestique situé à 256 mμ * ce qui implique que la solution ne renferme que deux espèces absorbantes (26); il s'agit sans doute de la DAG non ionisée et de l'ion HRH⁺. Le spectre de la DAG dissoute dans l'acide chlorhydrique normal ne diffère pas sensiblement de celui obtenu à un pH 1. Il en ressort que, jusqu'au pH 0, l'ion HRH₂⁺⁺ (III, page 15) ne se forme pas en quantité appréciable.

Dans la région de pH comprise entre 4,5 et 9,5, il n'y a pratiquement aucune variation du spectre. La forme neutre du réactif prédomine et les très faibles quantités de HRH⁺ ou de R⁺ qui se forment en vertu de la loi d'action de masse sont sans influence sur l'allure générale du spectre d'absorption.

Par contre, en milieu alcalin, la bande se déplace à nouveau vers le visible et les courbes d'absorption ne passent plus par le point isobestique situé à 256 mμ ; une nouvelle espèce absorbante prend naissance: la DAG se comporte ici comme une véritable oxime et fournit l'ion R⁺. En même temps un nouveau point isobestique apparaît à 240,5 mμ . A partir du pH 12,35, les courbes ne passent plus par ce second point isobestique. Néanmoins l'intensité des bandes augmente et leur maximum continue à se déplacer vers le visible. C'est la formation de l'ion



provenant de la DAG dont les deux protons ont été arrachés. Le spectre continue à évoluer jusqu'au pH 14 (essai qualitatif avec

* Le terme isosbestique serait plus correct au point de vue étymologique et c'est ce terme que les anglo-saxons emploient dans leurs publications (isosbestic).

Tableau 8

λ \ pH	1,04	1,26	1,50	1,60	1,68	1,84	2,02	2,24	2,50
204	---	0,639	0,637	0,637	0,637	0,633	0,651	0,631	0,619
206	0,645	0,666	0,664	0,668	0,664	0,661	0,677	0,659	0,647
208	0,674	0,692	0,690	0,696	0,690	0,689	0,702	0,686	0,676
210	0,704	0,717	0,716	0,718	0,716	0,714	0,733	0,715	0,706
212,5	0,733	0,743	0,743	0,745	0,743	0,743	0,753	0,741	0,735
215	0,753	0,757	0,758	0,763	0,758	0,760	0,770	0,761	0,758
217,5	0,765	0,767	0,766	0,769	0,769	0,769	0,777	0,775	0,775
220	0,767	0,763	0,763	0,767	0,769	0,773	0,777	0,781	0,785
222,5	0,754	0,748	0,754	0,758	0,756	0,766	0,772	0,780	0,786
225	0,736	0,728	0,734	0,736	0,738	0,744	0,756	0,766	0,780
227,5	0,707	0,705	0,709	0,713	0,715	0,723	0,729	0,747	0,773
230	0,681	0,676	0,681	0,685	0,689	0,700	0,714	0,726	0,756
232,5	0,648	0,643	0,650	0,655	0,659	0,667	0,683	0,699	0,735
235	0,610	0,610	0,616	0,622	0,626	0,635	0,650	0,668	0,705
237,5	0,580	0,576	0,582	0,588	0,592	0,602	0,618	0,636	0,672
240	0,548	0,545	0,552	0,556	0,562	0,570	0,576	0,604	0,634
242,5	---	---	---	---	---	0,537	---	0,567	0,599
245	0,492	0,489	0,494	0,497	0,501	0,509	0,519	0,535	0,561
250	0,445	0,444	0,447	0,450	0,451	0,455	0,455	0,470	0,485
255	0,408	0,406	0,408	0,411	0,408	0,410	0,409	0,411	0,412
260	0,368	0,365	0,366	0,365	0,365	0,363	0,363	0,356	0,348
265	0,318	0,318	0,317	0,312	0,315	0,310	0,308	0,299	0,286
270	0,264	0,260	0,260	0,259	0,258	0,255	0,248	0,241	0,225
275	0,204	0,202	0,201	0,200	0,200	0,195	0,194	0,183	0,170
280	0,148	0,145	0,146	0,145	0,144	0,142	0,143	0,131	0,120
285	0,099	0,099	0,100	0,099	0,098	0,096	0,095	0,089	0,080
290	0,063	0,064	0,064	0,064	0,064	0,062	0,064	0,055	0,051
295	0,039	0,039	0,040	0,040	0,040	0,039	0,038	0,035	0,032
300	0,023	0,022	0,025	0,024	0,025	0,024	0,023	0,021	0,019
310	0,011	0,010	0,011	0,010	0,011	0,014	0,009	0,008	0,008
320	0,006	0,005	0,008	0,007	0,008	0,007	0,007	0,005	0,005

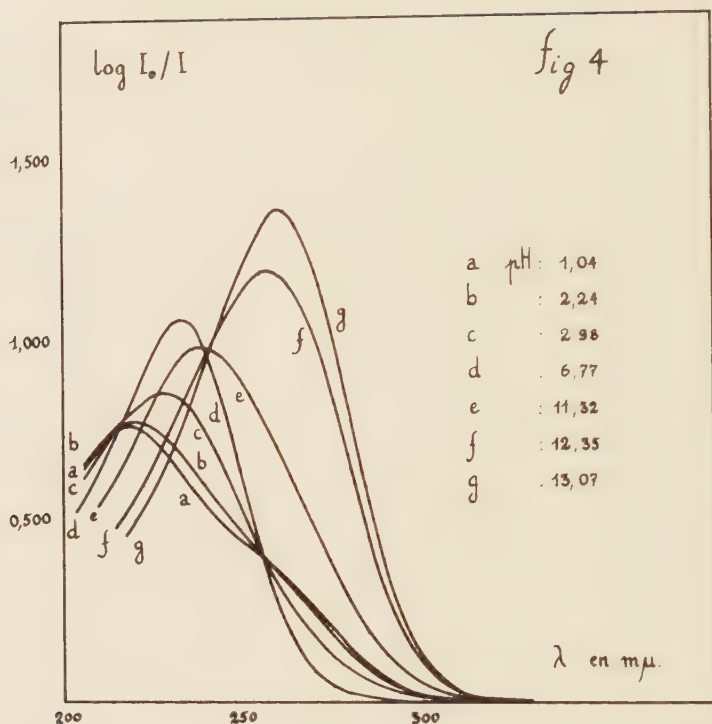
Tableau 8 (suite)

λ	pH ¹	2,75	2,98	3,24	3,53	3,79	4,05	5,44	6,75	6,78	9,16	9,60	10,33
204	0,603	0,587	0,571	0,559	0,557	0,543	0,536	0,531	---	---	---	---	---
205	---	---	---	---	---	---	---	---	0,527	0,543	0,551	0,541	---
206	0,631	0,621	0,605	0,593	0,589	0,577	0,571	0,565	---	---	---	---	---
207,5	---	---	---	---	---	---	---	---	0,585	0,590	0,594	0,586	---
208	0,664	0,652	0,638	0,627	0,626	0,614	0,608	0,604	---	---	---	---	---
210	0,692	0,687	0,672	0,663	0,660	0,653	0,647	0,641	0,636	0,638	0,643	0,635	---
212,5	0,723	0,723	0,715	0,709	0,711	0,703	0,697	0,693	0,687	0,681	0,693	0,688	---
215	0,753	0,759	0,755	0,755	0,759	0,753	0,752	0,746	0,739	0,743	0,748	0,733	---
217,5	0,777	0,787	0,795	0,799	0,807	0,808	0,807	0,801	0,799	0,801	0,803	0,795	---
220	0,797	0,813	0,833	0,847	0,857	0,863	0,863	0,859	0,859	0,857	0,859	0,855	---
222,5	0,808	0,832	0,862	0,882	0,902	0,912	0,918	0,905	0,914	0,912	0,908	0,908	---
225	0,812	0,852	0,888	0,920	0,947	0,954	0,964	0,970	0,968	0,970	0,970	0,960	---
227,5	0,811	0,859	0,907	0,947	0,981	0,996	1,013	1,011	1,012	1,011	1,012	1,004	---
230	0,806	0,858	0,920	0,976	1,004	1,028	1,050	1,047	1,047	1,046	1,050	1,044	---
232,5	0,783	0,851	0,917	0,973	1,016	1,040	1,064	1,065	1,061	1,065	1,065	1,065	---
235	0,760	0,830	0,900	0,962	1,009	1,035	1,062	1,060	1,060	1,059	1,061	1,063	---
237,5	0,726	0,798	0,872	0,934	0,981	1,000	1,033	1,033	1,036	1,033	1,037	1,044	---
240	0,693	0,756	0,832	0,890	0,934	0,958	0,983	0,985	0,988	0,984	0,930	1,000	---
242,5	0,647	0,707	0,773	0,833	0,873	0,894	0,917	0,917	0,905	0,917	0,921	0,993	---
245	0,603	0,655	0,709	0,759	0,797	0,813	0,836	0,838	0,834	0,841	0,843	0,860	---
247,5	---	---	---	0,679	0,709	0,723	0,737	0,741	0,741	0,743	0,749	0,773	---
250	0,509	0,539	0,567	0,595	0,615	0,613	0,635	0,637	0,635	0,639	0,645	0,677	---
252,5	---	---	---	---	---	---	0,535	---	0,536	0,541	0,547	0,584	---
255	0,415	0,421	0,426	0,431	0,436	0,436	0,436	0,438	0,440	0,441	0,449	0,490	---
257,5	---	---	---	---	---	---	0,351	---	0,346	0,353	0,363	0,403	---
260	0,336	0,326	0,311	0,299	0,292	0,287	0,276	0,277	0,274	0,280	0,289	0,334	---
265	0,266	0,246	0,221	0,200	0,186	0,174	0,162	0,163	0,164	0,166	0,174	0,219	---
270	0,204	0,181	0,154	0,130	0,116	0,104	0,090	0,090	0,087	0,093	0,101	0,139	---
275	0,150	0,129	0,105	0,084	0,070	0,060	0,047	0,047	0,044	0,049	0,057	0,087	---
280	0,106	0,091	0,072	0,054	0,044	0,035	0,025	0,036	0,027	0,027	0,043	0,055	---
285	0,070	0,061	0,048	0,035	0,028	0,025	0,015	0,015	0,013	0,018	0,021	0,035	---
290	0,045	0,039	0,031	0,023	0,019	0,015	0,010	0,010	0,008	0,010	0,015	0,025	---
295	0,029	0,026	0,021	0,016	0,014	0,011	0,008	0,008	0,006	0,008	0,012	0,017	---
300	0,017	0,017	0,014	0,011	0,010	0,009	0,007	0,007	0,005	0,006	0,010	0,012	---
310	0,008	0,009	0,009	0,008	0,008	0,007	0,006	0,006	0,005	0,005	0,008	0,009	---
320	0,006	0,007	0,006	0,006	0,006	0,007	0,005	0,006	0,005	0,005	0,008	0,007	---

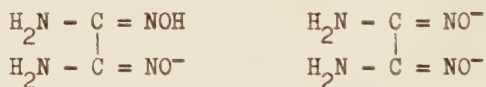
Tableau 8 (suite)

λ \ pH	10,84	11,32	11,83	12,35	13,07	14
206	0,531	---	---	---	---	---
207,5	0,552	---	---	---	---	---
210	0,595	0,543	---	---	---	---
212,5	0,639	0,587	0,515	---	---	---
215	0,689	0,629	0,550	0,481	---	---
217,5	0,743	0,673	0,593	0,513	0,467	---
220	0,795	0,725	0,637	0,553	0,499	---
222,5	0,854	0,776	0,682	0,600	0,538	0,450
225	0,900	0,828	0,832	0,646	0,584	0,492
227,5	0,957	0,875	0,787	0,699	0,629	0,547
230	0,994	0,920	0,836	0,752	0,686	0,608
232,5	1,018	0,953	0,877	0,803	0,745	0,687
235	1,023	0,980	0,916	0,860	0,812	0,740
237,5	1,015	0,989	0,950	0,908	0,872	0,808
240	0,986	0,989	0,980	0,958	0,938	0,890
242,5	0,941	0,977	0,994	1,012	1,007	0,975
245	0,889	0,959	1,020	1,057	1,078	1,053
247,5	0,829	0,929	1,031	1,105	1,153	1,145
250	0,753	0,895	1,033	1,140	1,213	1,224
252,5	0,681	0,855	1,030	1,170	1,270	1,308
255	0,601	0,807	1,016	1,189	1,114	1,363
257,5	0,531	0,756	0,993	1,196	1,148	1,424
260	0,467	0,710	0,666	1,186	1,370	1,442
262,5	0,408	0,655	0,927	1,167	1,355	1,440
265	0,365	0,602	0,880	1,128	1,323	1,432
267,5	---	0,548	0,826	1,078	1,278	1,398
270	0,264	0,491	0,757	1,011	1,211	1,350
272,5	---	---	---	0,931	1,125	---
275	0,192	0,382	0,611	0,851	1,026	1,159
277,5	---	---	---	0,747	0,919	---
280	0,134	0,282	0,462	0,551	0,806	0,905
285	0,091	0,197	0,327	0,463	0,574	0,650
290	0,060	0,131	0,216	0,305	0,372	0,423
295	0,040	0,085	0,136	0,190	0,229	0,256
300	0,026	0,053	0,081	0,109	0,128	0,137
310	0,012	0,020	0,027	0,034	0,036	0,032
320	0,008	0,010	0,012	0,012	0,013	0,007
330	---	---	0,007	0,008	0,008	0,003

Figure 4



une solution de DAG dans la soude normale). La constante de dissociation du couple



est donc plus petite que 10^{-13} . Aussi n'en tiendrons-nous pas compte dans nos calculs.

Calcul des constantes

En milieu acide, nous sommes en présence du couple acide-base HRH^+/HR . La formule (5), page 21, nous donne (si nous faisons $f_{\text{HR}} = 1$)

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+}}{f_{\text{HRH}^+}} \cdot \frac{E_s - E_{\text{HRH}^+}}{E_{\text{HR}} - E_s} \quad (6)$$

Il est évident que pour avoir une précision satisfaisante il faut se placer à une longueur d'onde telle que les coefficients d'extinction de l'acide et de la base soient aussi différents que possible. L'examen du spectre d'absorption nous montre que ce maximum se trouve au voisinage de 232,5 mμ. C'est pour cette raison que nous avons fait nos calculs en nous basant sur les mesures effectuées à 232,5 mμ.

La courbe $\log I_0/I = f(\text{pH})$, tracée pour cette longueur d'onde, présente deux paliers horizontaux qui correspondent aux absorptions de l'acide pur (HRH⁺) et de la base pure (HR), (figure 5). Elle nous permet donc de calculer les coefficients moléculaires d'extinction de ces derniers: $E_{\text{HRH}^+} = 645$ et $E_{\text{HR}} = 1065$

Le tableau 9 représente le calcul de la constante K_a , effectué à six différents points de la courbe (fig. 5), d'après la formule (6) (page 28) :

Tableau 9

point	pH	$\log I_0/I$	E_s	pK_a
a	2,24	0,699	699	3,01
b	2,50	0,735	735	3,00
c	2,75	0,783	783	3,00
d	2,98	0,851	851	2,94
e	3,24	0,917	917	2,92
f	3,53	0,973	973	2,92

(pour $I = 0,1$ et $f_{\text{HRH}^+} = 0,865$)

$$\text{pK}_a = 2,96 \pm 0,05$$

Figure 5

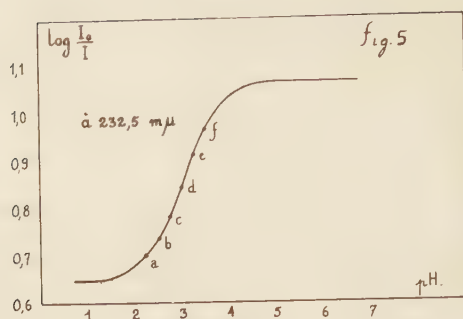
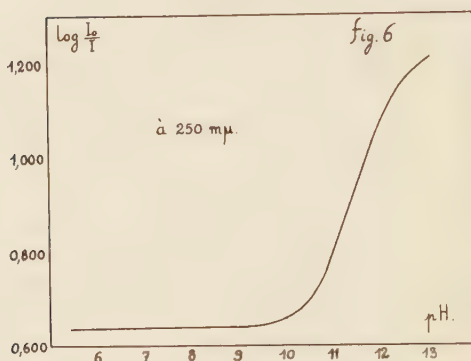


Figure 6

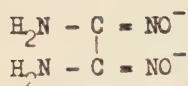


En milieu alcalin, le calcul se complique un peu par le fait que le coefficient d'extinction de la base pure ne peut être mesuré directement. En effet, il n'est pas possible de tracer en entier la courbe $\log I_0/I = f(\text{pH})$, car le second palier s'amorce seulement aux environs du pH 12,5 (fig.6). Néanmoins, dans un cas pareil, il est encore possible de déterminer la constante du couple acide-base en se basant sur le fait, que pour le point d'inflexion de la courbe,

$$E_s = \frac{1}{2} (E_{\text{AH}} + E_{\text{A}'}) \quad (7)$$

et par conséquent
$$K = a_{\text{H}} \cdot f_{\text{A}'}/f_{\text{AH}} \quad (8)$$

Le point d'inflexion de la courbe est déterminé au moyen des dérivées. Les calculs sont représentés par le tableau 9a. Nous avons préféré choisir la longueur d'onde de 250 mμ pour cette détermination, région pour laquelle nous sommes certain que l'ion



n'interfère pratiquement pas.

Tableau 9a

pH	D250	$\frac{\Delta \log I_o/I}{\Delta \text{pH}}$	$\frac{\Delta^2 \log I_o/I}{\Delta \text{pH}^2}$
10	0,657	52	192
10,25	0,670	100	240
10,50	0,695	160	368
10,75	0,735	252	144
11	0,798	288	0
11,25	0,870	288	-64
11,50	0,942	272	-128
11,75	1,010	240	-80
12	1,070	220	-288
12,25	1,125	148	-224
12,50	1,162	92	-48
12,75	1,185	80	
13	1,205		

Ainsi que le calcul nous le montre, le point d'inflexion se trouve donc à 11,25. Cette valeur remplacée à la formule (8) nous permet de calculer la constante pK_b ($f_{\text{HR}} = 1$, et $f_{\text{R}} = 0,865$).
 $\text{pK}_b = 11,31 \pm 0,20$.

On remarquera que l'accord entre les résultats des mesures spectrophotométriques et des mesures pH-métriques est tout à fait satisfaisant.

Méthode de détermination	pK_a	pK_b
pH-métrie	$2,95 \pm 0,05$	$11,37 \pm 0,07$
Spectrophotométrie	$2,96 \pm 0,05$	$11,31 \pm 0,20$

4. SOLUBILITE DE LA DIAMINOGLYOXIME DANS L'EAU

A notre connaissance, la solubilité du réactif dans l'eau n'a pas encore été déterminée. Nous l'avons mesurée d'après la méthode simple que voici:

Un grand excès de DAG finement pulvérisée est placé dans de l'eau bidistillée. Le système, se trouvant dans une cuve thermostatisée, est agité 48 heures à l'aide d'un agitateur magnétique, après quoi on prélève des quantités exactement mesurées (50 ml) du liquide saturé que l'on titre au pH-mètre avec de l'acide chlorhydrique normal. Le saut n'étant pas très marqué, le point final est calculé au moyen des dérivées. Nous avons déjà vu que chaque molécule de DAG fixe un proton et que par conséquent, un ml d'acide chlorhydrique normal correspond à 0,001 mole du réactif, soit à 0,1181 gr.

Dans les conditions de notre travail, (pH de la solution saturée = 6,5) et pour la température de 21,5° C, la solubilité a été trouvée égale à $15,6^{+0,16}$ gr/lt, soit à 0,132 mole/lt.

Ce résultat a été ultérieurement confirmé par évaporation à sec d'un volume connu du liquide saturé et pesée directe du résidu.

Enfin, il est à signaler que le coefficient de solubilité varie d'une façon appréciable avec la température.

5. COMPLEXES Ni - DAG EN MILIEU ACIDE

Nous avons déjà vu dans notre introduction (page 8) que la DAG, en tant que α -diamine, est capable de fournir en milieu légèrement acide deux complexes avec le nickel et que Tschugaeff fut le premier à les isoler et à en décrire les propriétés (9).

Par la suite, Dubský et son école (14, 15, 7, 8, 16) reprirent l'étude des réactions du nickel avec la DAG, mais ces auteurs ne décrivent qu'un seul complexe formé en milieu acide, à savoir le: $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2)_2] \text{X}_2$.

Nous avons cru utile d'entreprendre une étude critique de ces travaux, ce qui nous a d'ailleurs permis d'établir de façon sûre le nombre des complexes existant en milieu acide et, aussi, d'en déterminer les constantes. Notre étude est basée sur des méthodes colorimétriques et spectrophotométriques.

A partir du pH 3,78, le chélate Ni-DAG commence à se former en quantités appréciables et précipite; aussi nous avons dû effectuer nos mesures à des pH inférieurs, allant de 3 à 3,5.

I. Méthode colorimétrique

Il s'agit surtout d'un essai préliminaire, destiné à donner une indication sur la stabilité des complexes étudiés. Nous avons préparé une série de solutions renfermant une quantité de nickel déterminée et constante et des quantités croissantes de réactif. Le pH, contrôlé au pH-mètre, était ajusté avec de l'acide chlorhydrique concentré. Puis nous avons mesuré la densité optique de ces solutions par rapport à l'eau, à l'aide du colorimètre Spekker-Hilger (filtre 607, max. de transmission à 600 m μ). Le tableau 10 et la figure 7 représentent les résultats de cette expérience.

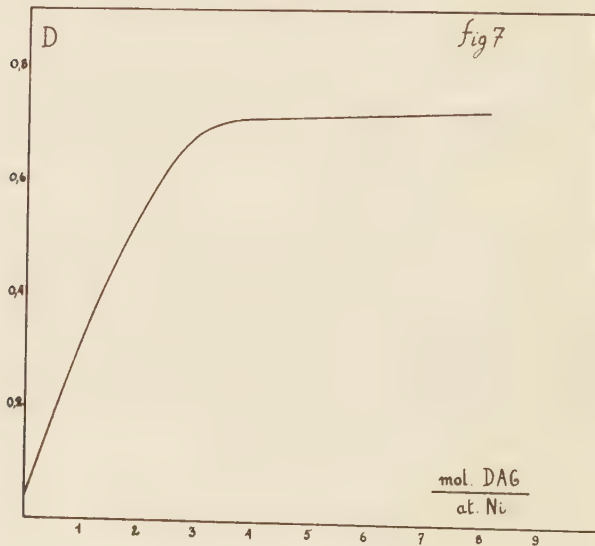
La courbe $\log I_0/I = (C_R)$ ne montre aucune cassure nette et l'abscisse du point d'intersection des deux branches extrapolées de la courbe n'est pas un nombre entier, ce qui prouve que nous avons affaire à plusieurs complexes de stabilité plutôt moyenne. En effet nous avons remarqué que les solutions 2 à 5 sont nettement bleues tandis que les deux dernières sont plutôt violettes. Cette méthode ne convient donc pas à l'étude quantitative du phénomène.

Tableau 10

Sol.n°	pH	$\log I_0/I$ *	C_{Ni} mole/lt	C_{DAG} mole/lt	C_{DAG}/C_{Ni}
1	3,18	0,179	0,05	0,025	0,5
2	3,16	0,317	0,05	0,05	1,0
3	3,20	0,435	0,05	0,075	1,5
4	3,21	0,536	0,05	0,10	2,0
5	3,19	0,624	0,05	0,125	2,5
6	3,21	0,677	0,05	0,15	3,0
7	3,22	0,700	0,05	0,175	3,5
8	3,22	0,706	0,05	0,20	4,0
9	3,30	0,714	0,05	0,40	8,0

* cuves de 1 cm

Figure 7



II. Méthode des variations continues généralisée

La méthode des variations continues est principalement due à P. Job (27) et compte parmi les méthodes les plus intéressantes dont on dispose actuellement pour l'étude des complexes. Cependant son emploi est limité par le fait qu'elle n'est pas applicable au cas où plusieurs complexes coexistent dans la même solution. Vosburgh et Cooper (28) ont par la suite développé la méthode originale de Job en travaillant à plusieurs longueurs d'onde. Ils arrivent ainsi à éliminer les interférences mutuelles des complexes et à en déterminer, avec une bonne précision, la composition et les constantes de stabilité.

Nous avons commencé notre étude par un essai préliminaire, effectué sur une série de 13 solutions, dont la composition et la densité optique sont données au tableau 11. Le pH a été fixé au moyen d'une solution tampon ($\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$) selon Walpole et la densité optique mesurée, dans les cuves de 1 cm, au colorimètre Spekker-Hilger et par rapport à la solution tampon seule (filtre 607, orange).

La courbe $\log I_0/I = f(R/R+Me)$ (Fig. 8), montre sans ambiguïté que la solution renferme au moins deux complexes, dont la composition serait celle donnée par Tschugaeff.

Figure 8

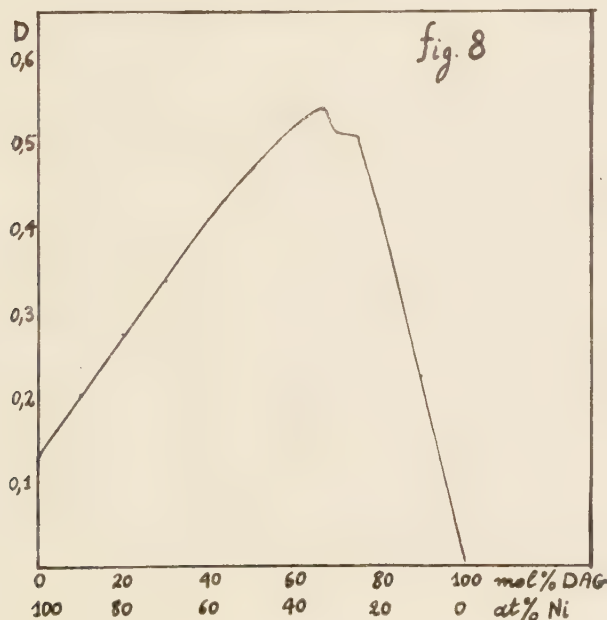


Tableau 11

$$C_{\text{Nitot}} + C_{\text{DAGtot}} = 0,15 \text{ mole/lit}$$

Sol. n°	$\frac{\text{mole Ni}}{\text{mole DAG}}$	pH	$\log I_0/I$
1	1/9	3,26	0,223
2	2/8	3,11	0,418
3	2,5/7,5	2,99	0,503
4	3/7	2,95	0,509
5	3,33/6,66	2,78	0,536
6	4/6	2,79	0,516
7	5/5	2,75	0,464
8	6/4	2,68	0,407
9	7/3	2,66	0,336
10	8/2	2,64	0,272
11	9/1	2,62	0,201
12	NiCl ₂ 0,15M	2,60	0,126
13	DAG 0,15 M	3,37	0,011

A la suite de ces constatations nous avons préparé une série de 13 solutions de force ionique constante, $0,15 \pm 0,007$, et de pH bien fixé, puis nous avons établi leurs spectres d'absorption par rapport à l'eau, à l'aide du spectrophotomètre Unicam SP 500.

Le tableau 12 représente la composition de ces solutions tandis que les spectres sont représentés par la figure 9. Enfin le tableau 13 indique l'absorption des solutions pour quelques longueurs d'onde caractéristiques.

D'une façon générale, on remarque que la formation des complexes conduit à la disparition progressive de la bande d'absorption du nickel située autour de $700 \text{ m}\mu$, tandis que les bandes situées à 650 et $390 \text{ m}\mu$ deviennent de plus en plus intenses en même temps qu'elles se déplacent vers des longueurs d'onde plus petites. D'autre part il apparaît une nouvelle bande d'absorption dans le proche infra-rouge. On observe également une sorte de point isobestique à $742 \text{ m}\mu$ qui est dû à une simple coïncidence. Il semble en effet, que pour cette longueur d'onde, le coefficient moléculaire d'extinction du complexe $[\text{Ni}(\text{DAG})_2]^{++}$ soit environ trois fois plus élevé que celui de l'ion nickel.

Tableau 12

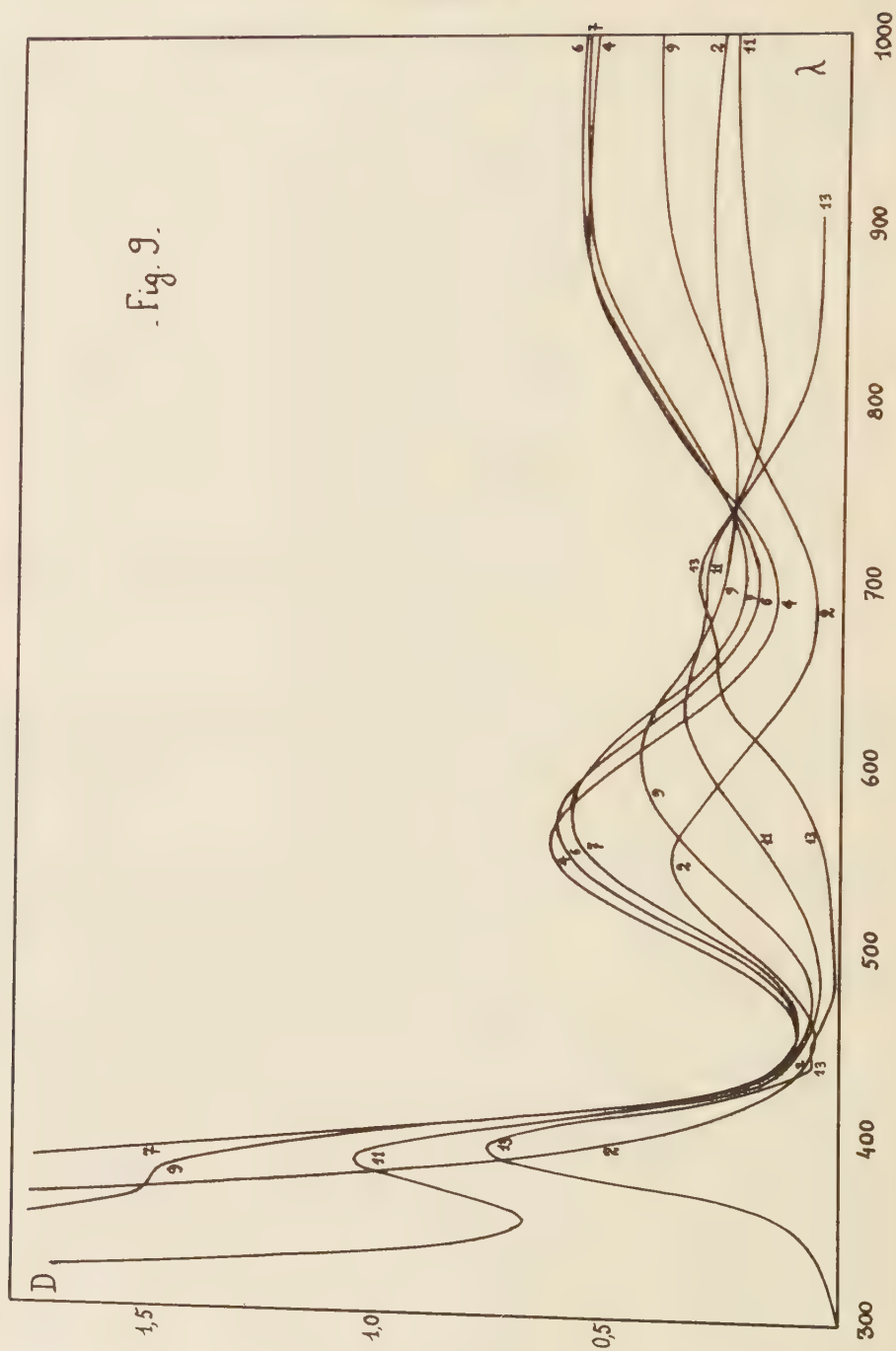
sol. n°	Ni _{tot} M	DAG _{tot} M	ClNa _{tot} M	pH à 20°
1	0,000	0,050	0,138	3,50
2	0,005	0,045	0,127	3,55
3	0,010	0,040	0,115	3,55
4	0,0125	0,0375	0,110	3,56
5	0,0150	0,035	0,104	3,47
6	0,01666	0,03333	0,100	3,51
7	0,020	0,030	0,090	3,53
8	0,025	0,025	0,078	3,50
9	0,030	0,020	0,060	3,54
10	0,035	0,015	0,045	3,47
11	0,040	0,010	0,030	3,52
12	0,045	0,005	0,015	3,57
13	0,050	0,000	0,000	—

Tableau 13

sol. n°	D ₉₀₀ *	D ₇₀₀ *	D ₅₇₀ *	D ₅₄₀ *
1	0,007	0,010	0,013	0,015
2	0,258	0,063	0,321	0,355
3	0,498	0,115	0,548	0,556
4	0,557	0,140	0,608	0,586
5	0,547	0,160	0,593	0,542
6	0,570	0,179	0,608	0,540
7	0,552	0,205	0,581	0,491
8	0,469	0,232	0,470	0,460
9	0,384	0,258	0,371	0,259
10	0,303	0,278	0,282	0,175
11	0,218	0,293	0,202	0,117
12	0,133	0,302	0,130	0,074
13	0,050	0,304	0,057	0,024

* cuves de 3 cm

Figure 9



Enfin nous remarquons que les deux complexes ont des spectres très semblables. La courbe $\log I_0/I = f(R/R + Me)$ tracée pour n'importe quelle longueur d'onde comprise entre 400 et 1000 m μ présente toujours deux maxima, le premier pour le point Ni/DAG = 1/2, le second pour Ni/DAG = 1/3. Ces maxima restent bien marqués pour toute la région spectrale étudiée et seules leurs hauteurs relatives varient un peu avec la longueur d'onde. Etant donné la grande ressemblance de ces courbes avec celle de la fig.8, nous ne les reproduisons pas ici.

Il est évident que les interférences mutuelles entre les deux complexes sont beaucoup trop grandes pour que nous puissions faire le calcul des constantes, avec une approximation suffisante; aussi, nous avons dû aborder le problème par la méthode de Bjerrum (29), dite méthode des solutions correspondantes.

Toujours est-il que la méthode des variations continues nous a fourni une preuve sur l'existence des deux complexes décrits par Tschugaeff (9).

III. Méthode des solutions correspondantes (J. Bjerrum)

Dans une étude récente, Woldbye (30) expose les avantages qu'offre cette méthode vis-à-vis de la précédente, lorsqu'on a affaire à un système de plusieurs complexes ayant des propriétés optiques très voisines.

Appliquée dans notre cas, elle nous a permis de calculer les constantes de stabilité des complexes étudiés.

Quatre séries de 13 solutions ont été préparées pour cette étude. Les tableaux 14a - 14d en donnent la composition et les coefficients moléculaires d'extinction, mesurés au spectrophotomètre Unicam, à 4 longueurs d'onde différentes. Le pH a été ajusté à l'aide d'acide chlorhydrique N et mesuré au pH-mètre, à 20°. Des quantités variables de chlorure de sodium ont été ajoutées afin que la force ionique fût sensiblement égale à 0,15. Ce chiffre représente la force ionique de la solution de chlorure de nickel la plus concentrée: 0a (tableau 14a). Il est à remarquer que les solutions 7a-12a (tableau 14a) ont une force ionique légèrement supérieure, allant de 0,15 à 0,19.

Calculs.

Les concentrations totales du nickel et de la DAG sont données par les formules suivantes:

Tableau 14a

sol.n°	Ni _{tot} M	DAG _{tot} M	ClNa M	pH à 20°C	E ₉₀₀	E ₇₀₀	E ₅₇₀	E ₅₄₀
0	0,05	0,00	0,00	3,58	0,38	2,08	0,40	0,20
1	0,05	0,025	0,00	3,50	3,34	2,66	3,32	1,92
2	0,05	0,050	0,00	3,51	6,54	3,10	6,36	4,84
3	0,05	0,075	0,00	3,52	9,64	3,40	9,78	8,20
4	0,05	0,100	0,00	3,49	12,3	3,58	13,0	11,8
5	0,05	0,125	0,00	3,48	14,6	3,70	16,0	15,4
6	0,05	0,150	0,00	3,54	16,7	3,82	18,5	18,7
7	0,05	0,175	0,00	3,51	17,6	3,90	20,0	20,9
8	0,05	0,200	0,00	3,50	18,5	3,94	21,1	22,5
9	0,05	0,225	0,00	3,49	18,6	4,00	21,3	22,9
10	0,05	0,250	0,00	3,48	18,8	4,00	21,7	23,6
11	0,05	0,275	0,00	3,48	19,0	4,04	21,7	24,0
12	0,05	0,300	0,00	---	---	---	---	---

Tableau 14b

sol.n°	Ni _{tot} M	DAG _{tot} M	ClNa M	pH à 20°C	E ₉₀₀	E ₇₀₀	E ₅₇₀	E ₅₄₀
0	0,0375	0,0000	0,0375	3,53	0,40	2,03	0,37	0,19
1	0,0375	0,01875	0,0375	3,50	3,33	2,67	2,96	1,92
2	0,0375	0,0375	0,0375	3,52	6,51	3,09	6,21	4,67
3	0,0375	0,05625	0,0375	3,49	9,44	3,44	9,60	8,03
4	0,0375	0,0750	0,0375	3,51	12,2	3,63	12,9	11,5
5	0,0375	0,09375	0,03525	3,48	14,6	3,79	15,8	14,9
6	0,0375	0,1125	0,0341	3,49	16,3	3,58	18,1	18,0
7	0,0375	0,13125	0,033	3,52	17,8	3,97	20,0	20,6
8	0,0375	0,150	0,0285	3,48	18,2	3,99	20,7	21,8
9	0,0375	0,16875	0,024	3,48	18,6	4,00	21,2	22,6
10	0,0375	0,1875	0,0195	3,47	18,6	4,00	21,2	22,8
11	0,0375	0,20625	0,015	3,47	18,8	4,00	21,6	23,5
12	0,0375	0,225	0,0105	3,48	18,6	3,95	21,3	23,2

Tableau 14c

sol.n°	Ni _{tot} M	DAG _{tot} M	ClNa M	pH à 20°	E ₉₀₀	E ₇₀₀	E ₅₇₀	E ₅₄₀
0	0,025	0,000	0,075	3,54	0,33	2,04	0,36	0,24
1	0,025	0,0125	0,075	3,49	2,95	2,64	2,76	1,72
2	0,025	0,025	0,075	3,48	5,85	3,07	5,80	4,36
3	0,025	0,0375	0,075	3,49	8,53	3,27	9,00	7,44
4	0,025	0,050	0,075	3,53	11,2	3,51	12,1	10,7
5	0,025	0,0625	0,0735	3,53	12,4	3,60	13,8	12,6
6	0,025	0,075	0,0725	3,49	15,5	3,89	17,4	17,0
7	0,025	0,0875	0,072	3,47	16,9	3,91	19,3	19,4
8	0,025	0,100	0,069	3,47	17,6	3,91	20,2	20,8
9	0,025	0,1125	0,066	3,48	17,9	3,95	20,8	21,8
10	0,025	0,125	0,0630	3,53	17,7	3,83	20,6	21,7
11	0,025	0,1375	0,060	3,47	18,2	3,96	21,4	22,8
12	0,025	0,150	0,057	---	---	---	---	---

Tableau 14d

sol.n°	Ni _{tot} M	DAG _{tot} M	ClNa M	pH à 20°	E ₉₀₀	E ₇₀₀	E ₅₇₀	E ₅₄₀
0	0,0125	0,000	0,1125	3,48	0,32	2,03	0,45	0,29
1	0,0125	0,00625	0,1125	3,47	2,75	2,56	2,56	1,60
2	0,0125	0,0125	0,1125	3,48	5,20	2,91	5,07	3,71
3	0,0125	0,01875	0,1125	3,51	7,73	3,25	7,92	6,35
4	0,0125	0,0250	0,1125	3,47	10,2	3,49	10,8	9,28
5	0,0125	0,03125	0,112	3,52	12,3	3,63	13,2	11,8
6	0,0125	0,0375	0,111	3,50	14,2	3,87	15,4	14,4
7	0,0125	0,04375	0,111	3,49	15,4	3,71	16,5	15,8
8	0,0125	0,0500	0,1095	3,53	16,4	3,84	18,1	18,3
9	0,0125	0,05625	0,108	3,50	17,1	3,97	19,4	19,7
10	0,0125	0,0625	0,1065	3,48	17,8	4,00	20,2	20,7
11	0,0125	0,06875	0,105	3,51	18,1	4,00	20,6	21,4
12	0,0125	0,0750	0,1035	3,49	18,3	4,00	21,0	22,3

$$(1) \quad C_{\text{TNi}} = \sum_0^j C_{\text{Ni}(\text{HR})_n}$$

$$(2) \quad C_{\text{THR}} = \sum_0^j n C_{\text{Ni}(\text{HR})_n} + C_{\text{HR}} + C_{\text{HRH}}.$$

et le nombre de formation $\bar{n}$, par la formule:

$$(3) \quad \bar{n} = \frac{C_{\text{THR}} - (C_{\text{HR}} + C_{\text{HRH}})}{C_{\text{TNi}}} \quad \text{ou, puisque } C_{\text{HRH}} = a_{\text{H}} \cdot C_{\text{HR}} / K_a f_{\text{HRH}}.$$

$$(3a) \quad \bar{n} = \frac{C_{\text{THR}} - C_{\text{HR}}(1 + a_{\text{H}} / K_a f_{\text{HRH}})}{C_{\text{TNi}}}$$

Bjerrum, dans ses calculs, n'envisage pas la possibilité de dissociation de la particule complexante elle-même peut-être parce qu'il travaille avec de l'ammoniaque en présence d'une grande quantité de nitrate d'ammonium. Nous estimons pourtant que ceci est indispensable dans notre cas et, pour cette raison, nous introduisons dans nos calculs le terme correctif C_{HRH} (équation (2)).

D'autre part la dissociation du complexe nous permet d'écrire:

$$(4) \quad K_n = \frac{a_{\text{Ni}(\text{HR})_n}}{a_{\text{Ni}} a_{\text{HR}}^n} = \frac{f_{\text{Ni}(\text{HR})_n}}{f_{\text{Ni}} f_{\text{HR}}^n} \cdot \frac{C_{\text{Ni}(\text{HR})_n}}{C_{\text{Ni}} C_{\text{HR}}^n}$$

et, puisque $f_{\text{HR}} = 1$,

$$(4a) \quad K'_n = K_n \frac{f_{\text{Ni}}}{f_{\text{Ni}(\text{HR})_n}} = \frac{C_{\text{Ni}(\text{HR})_n}}{C_{\text{Ni}} C_{\text{HR}}^n}$$

La combinaison des équations (1), (2), (3) et (4a) nous donne finalement:

$$(5) \quad \bar{n} = \frac{\sum_{n=0}^j n K'_n C_{HR}^n}{\sum_{n=0}^j K'_n C_{HR}^n} = \frac{K'_1 C_{HR} + 2K'_2 C_{HR}^2 + \dots + n K'_n C_{HR}^n}{1 + K'_1 C_{HR} + K'_2 C_{HR}^2 + \dots + K'_n C_{HR}^n}$$

Il nous reste donc à calculer $\bar{n}$ d'une part et la concentration de la DAG non complexée d'autre part, afin de pouvoir déterminer les constantes K' (apparentes),

Considérons deux solutions correspondantes S_1 et S_2 , de même force ionique. Nous avons :

$$\bar{n} = \frac{C_{THR_1} - C_{HR} (1 + a_{H^+}/K_a f_{HRH^+})}{C_{TNi_1}} = \frac{C_{THR_2} - C_{HR} (1 + a_{H^+}/K_a f_{HRH^+})}{C_{TNi_2}}$$

ou $\bar{n} = (C_{THR_1} - C_{THR_2}) / (C_{TNi_1} - C_{TNi_2})$, relation qui nous permet de déterminer $\bar{n}$ et C_{HR} et de tracer par la suite la courbe $\bar{n} = f(pHR)$.

D'autre part, l'équation (5) peut s'écrire:

$$(5a) \quad \bar{n} = (1-\bar{n})K'_1 C_{HR} + (2-\bar{n})K'_2 C_{HR}^2 + \dots + (j-\bar{n})K'_n C_{HR}^n$$

Il suffit donc d'établir un nombre d'équations égal à j , puis de résoudre le système de j équations, pour obtenir les constantes cherchées. Bjerrum recommande d'établir ces équations pour $\bar{n} = 0,5$ 1,5 2,5 etc., car les résultats sont plus précis.

L'examen de la courbe $\bar{n} = f(pHR)$ (fig. 10) nous montre qu'en solution aqueuse il ne peut se former que trois complexes au maximum ($j=3$). En effet il semble que la formation du complexe $[Ni(HR)_4]^{++}$ demanderait des concentrations élevées de DAG, ce qui est impossible à réaliser puisque la solubilité du réactif est limitée. D'ailleurs aucun auteur n'a signalé jusqu'à présent l'existence de complexes du nickel octacoordonné.

La figure 11 nous montre un ensemble de courbes représentant la variation du coefficient moléculaire d'extinction en fonction de la concentration du réactif à 900 m μ . Chaque droite parallèle à l'axe des abscisses détermine trois solutions correspondantes.

Figure 10

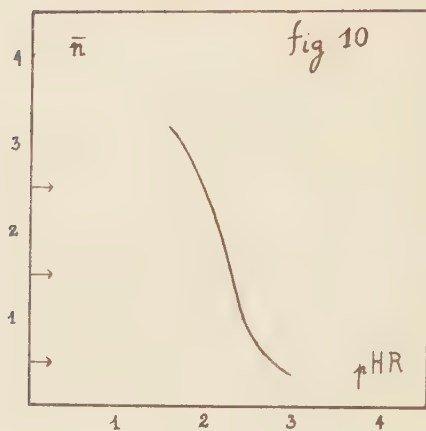


Figure 11



Tableau 15

Calcul de $\bar{n}$ et de pHR pour 900 m μ (séries de solutions a et d;
voir tableau 14 et figure 11)

C _{THRa} *	C _{THRd} *	C _{TNia} *	C _{TNid} *	n	C _{HR} *	pHR
0,0205	0,00625	0,05	0,0125	0,38	0,00113	2,95
0,0390	0,0125	0,05	0,0125	0,71	0,00273	2,56
0,0587	0,01875	0,05	0,0125	1,07	0,00404	2,39
0,0800	0,0250	0,05	0,0125	1,47	0,00498	2,30
0,100	0,03125	0,05	0,0125	1,83	0,00630	2,20
0,121	0,0375	0,05	0,0125	2,22	0,00733	2,13
0,135	0,04375	0,05	0,0125	2,43	0,0101	2,00
0,149	0,0500	0,05	0,0125	2,63	0,0129	1,89
0,160	0,05625	0,05	0,0125	2,77	0,0163	1,79
0,175	0,0625	0,05	0,0125	3,00	0,0188	1,73
0,185	0,06875	0,05	0,0125	3,10	0,0226	1,65
0,194	0,0750	0,05	0,0125	3,17	0,0266	1,57

* C exprimé en mole/lit

Le lecteur trouvera au tableau 15 un exemple de calcul de $\bar{n}$ et de C_{HR}, pour la même longueur d'onde. C'est précisément ce calcul qui nous a permis de tracer la courbe représentée par la figure 10.

Afin de mieux nous rendre compte des erreurs expérimentales, nous avons répété le même calcul aux longueurs d'onde de 540 et de 570 m μ . Les résultats étant en excellent accord avec ceux que nous avons obtenus pour 900 m μ , nous ne les reproduirons pas ici en entier.

Les courbes $\bar{n} = f$ (pHR), tracées pour 540, 570 et 900 m μ , nous donnent:

$\bar{n}$	pHR à			pHR moyen	C _{HR} moyen mole/lit
	540 m μ	570 m μ	900 m μ		
0,5	2,75	2,70	2,75	2,73	1,86.10 ⁻³
1,5	2,34	2,30	2,30	2,31	4,9 .10 ⁻³
2,5	1,88	1,93	1,97	1,93	1,175.10 ⁻²

d'où le système d'équations suivant:

$$0,5 = 0,5K'_1 \cdot 1,86 \cdot 10^{-3} + 1,5 K'_2 (1,86 \cdot 10^{-3})^2 + 2,5 K'_3 (1,86 \cdot 10^{-3})^3$$

$$1,5 = -0,5K'_1 \cdot 4,9 \cdot 10^{-3} + 0,5K'_2 (4,9 \cdot 10^{-3})^2 + 1,5 K'_3 (4,9 \cdot 10^{-3})^3$$

$$2,5 = -1,5K'_1 \cdot 1,175 \cdot 10^{-2} - 0,5K'_2 (1,175 \cdot 10^{-2})^2 + 0,5K'_3 (1,175 \cdot 10^{-2})^3$$

La résolution du système nous donne:

$$K'_1 = 10^{2,36 \pm 0,20}, K'_2 = 10^{4,37 \pm 0,20}, K'_3 = 10^{7,00 \pm 0,20}.$$

L'écart de $\pm 0,20$ unités que nous donnons pour les exposants des constantes K' a été établi d'après l'erreur maximum de $\pm 0,04$ unités, commise lors de l'évaluation des pHR moyens.

Il ne nous reste donc plus qu'à calculer les coefficients d'activité du nickel libre et du nickel complexé, afin d'obtenir les constantes thermodynamiques $K_n = K'_n f_{\text{Ni(HR)}} / f_{\text{Ni}}$.

Pour une solution de force ionique égale à 0,15, la formule de Debye-Hückel (voir page 17) nous donne: $f_{\text{Ni}} = 0,329$ et

$f_{\text{Ni(HR)}} = 0,704 \pm 0,016$. (Le paramètre r de l'ion nickel vaut

$4,86 \text{ \AA}$ (18), nous avons évalué celui du nickel complexé à

$32,5 \pm 2,5 \text{ \AA}$). D'où le rapport $f_{\text{Ni(HR)}} / f_{\text{Ni}} = 10^{0,33 \pm 0,01}$

Nous obtenons donc finalement:

$$K_1 = 10^{2,69 \pm 0,21}, K_2 = 10^{4,70 \pm 0,21}, K_3 = 10^{7,33 \pm 0,21}.$$

On remarquera que le premier complexe $[\text{Ni (HR)}]$ est très peu stable, c'est la raison pour laquelle il n'a pu être isolé à l'état solide.

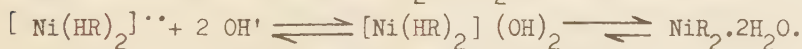
6. ETUDE DU CHELATE Ni-DAG

a) pH de précipitation et de redissolution.

Une solution renfermant 0,006 mole d'acide chlorhydrique, 0,001 mole de chlorure de nickel et 0,002 mole de DAG, dans un volume total de 100 ml, est titrée avec de la soude N. Le tableau 16 et la figure 12 représentent les résultats moyens de trois titrages.

Ces titrages ont été effectués à 20° et nous avons constaté que la précipitation commence au pH de $3,78 \pm 0,04$. Il s'agit d'une réaction lente, car, après chaque addition de soude, de pH de la solution croît tout d'abord anormalement, puis, après une agitation énergique, il décroît et se stabilise. (Apparition d'un maximum sur la courbe de précipitation). C'est à cause de ce phénomène que le palier de précipitation de la courbe 12 présente un maximum qui peut être très prononcé si l'on ne prend pas soin d'ajouter la soude assez lentement.

Nous pensons que la réaction de la précipitation peut être interprétée de la façon suivante: Le complexe $\text{Ni}(\text{HR})_2^{++}$ n'est stable qu'en milieu suffisamment acide; lorsque la concentration des ions OH' atteint une certaine valeur, ($10^{-10,2}$), il est détruit et donne naissance au chélate dihydraté, très probablement par l'intermédiaire de $[\text{Ni}(\text{HR})_2](\text{OH})_2$, selon le schéma:



La dernière transformation serait donc responsable de la lenteur de la réaction.

Enfin, lorsqu'on ajoute un excès d'alcali dans la solution, le chélate se redissout partiellement mais la dissolution n'est complète que dans un alcali assez concentré, par exemple soude 2N au minimum.

La courbe de titrage nous montre donc que le dosage du nickel par précipitation au moyen de la DAG doit se faire à un pH situé entre 7 et 8. Nous verrons ultérieurement (chapitre 9) que cette observation a pu être confirmée lors des essais de dosage du nickel.

Dans un cas ordinaire, cette courbe de titrage aurait d'elle-même suffi pour la détermination du produit de solubilité du chélate en question. Malheureusement, l'existence des deux complexes $[\text{Ni}(\text{HR})_2]^{++}$ et $[\text{Ni}(\text{HR})_3]^{++}$ en milieu acide complique énormément le calcul et en rend le résultat peu précis.

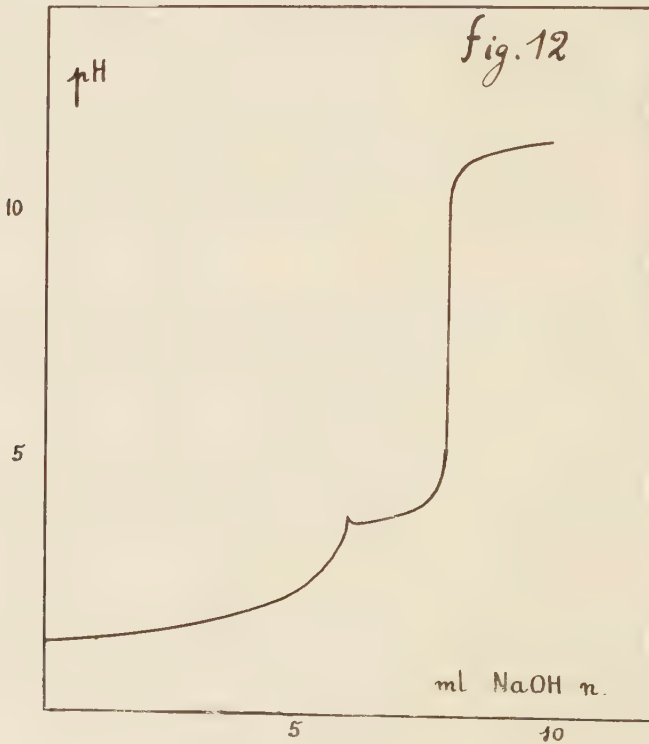
Tableau 16

Etude de la précipitation du chélate Ni-DAG

ml de NaOH N	pH	ml de NaOH N	pH	ml de NaOH N	pH	ml de NaOH N	pH
0	1,34	5,7	3,03	6,7	3,84	7,9	5,16
1	1,42	5,8	3,21	6,9	3,92	8,0	9,44
2	1,54	5,9	3,51	7,0	3,94	8,1	10,45
3	1,71	5,95	3,77	7,2	4,02	8,3	10,84
4	1,97	6,00	3,86 *	7,4	4,12	8,5	11,00
5	2,40	6,1	3,77	7,6	4,30	9,0	11,20
5,5	2,78	6,3	3,78	7,8	4,66	10,0	11,34
5,6	2,89	6,5	3,81				

* précipitation

Figure 12



Aussi nous avons entrepris une détermination de la solubilité du chélate selon la méthode relativement simple que voici:

b) Détermination de la solubilité du chélate dans l'eau

0,2377 gr (0,001 mole) de chlorure de nickel hexahydraté sont introduits dans un ballon jaugé d'un lt renfermant environ 500 ml d'eau. On y ajoute une solution renfermant 0,2362 gr (0,002 mole) de DAG et 20 ml de soude N/10 (0,002 mole) et l'on complète au litre (pH de la solution: $7 \pm 0,25$). Le ballon est placé dans un thermostat à $20^{\circ} \pm 1^{\circ}$. Après 48 heures d'agitation la liqueur est filtrée, aussi rapidement que possible, à travers un Gooch (Schott & Gen. 1 G 4) dont la plaque poreuse est recouverte d'une couche d'amiante fine de 5 mm d'épaisseur. L'amiante est traitée au préalable selon Pregl (31). La liqueur filtrée est placée dans une grande capsule de porcelaine et, après addition de 10 ml d'acide nitrique concentré (Merck, pro analysi), elle est évaporée à sec sur une plaque chauffante. Il est bien entendu que toutes les précautions doivent être prises pour que des substances étrangères (poussières, etc.) ne tombent pas dans la capsule. Le résidu est repris par quelques gouttes d'acide nitrique concentré et dissous dans 3 ml d'eau. La solution est filtrée et le nickel est dosé par la méthode de Schwarz-Bergkampff (32).

Les résultats sont assez bien reproductibles.

1^{ère} détermination : 4,612 mgr de NiR_2/lt

2^{ème} détermination : 5,021 mgr de NiR_2/lt

moyenne : $4,82 \pm 0,20$ mgr de NiR_2/lt à $20^{\circ} \pm 1^{\circ}$, (pH = $7,00 \pm 0,25$)

7. COMPLEXES Ni-DAG EN MILIEU ALCALIN

Ainsi que nous l'avons vu au chapitre précédent, le chélate Ni-DAG est soluble dans les alcalis forts. Cependant les solutions obtenues ne sont pas très stables et, au bout de quelque temps, il se forme un trouble ou un précipité.

Nous avons voulu étudier ce phénomène d'après les méthodes exposées au chapitre 5 et dans ce but nous avons préparé deux séries de solutions, renfermant une quantité déterminée de nickel et des quantités variables de DAG. Les solutions de la première série étaient 2,5 M en soude et celles de la seconde 5 M.

Malheureusement nous n'avons pu compléter notre étude, à cause des précipités et des troubles qui ont apparu au bout d'un certain temps, dans la presque totalité des solutions. D'autre part, la forte teneur en alcali, ne permet pas des mesures pH-métriques suffisamment précises pour l'étude quantitative de ce phénomène.

Néanmoins, nous avons fait un certain nombre d'observations qui méritent d'être exposées.

La solution renfermant des quantités égales de nickel et de DAG est colorée en vert-brun et précipite très rapidement après sa préparation. Nous pensons qu'il se forme le composé:



se décompose en donnant de l'hydroxyde de nickel souillé d'un peu de chélate (précipité vert-brun). La précipitation n'est que partielle et la solution restante acquiert une coloration rouge-brun. Une petite partie du nickel et la plus grande partie de la DAG restent en solution et donnent des complexes plus stables.

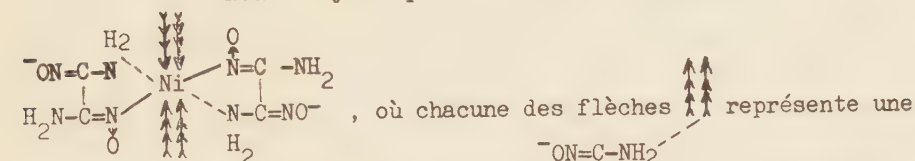
En effet, les solutions renfermant deux ou plusieurs molécules de DAG par atome de nickel sont plus stables. Elles sont colorées en rouge-brun et ne précipitent pas immédiatement après leur formation. Néanmoins, on n'obtient des solutions stables que lorsque le rapport DAG/Ni est suffisamment élevé, au minimum 10. Ces dernières possèdent un spectre d'absorption bien défini et pour ainsi dire pratiquement indépendant de la concentration de la soude, lorsque celle-ci est comprise entre 2 et 10 mole/lit.

La figure 13 reproduit le spectre d'une solution renfermant 10^{-3} mole de chlorure de nickel, $5 \cdot 10^{-2}$ mole de DAG et 2,5 mole de NaOH par litre. (Courbe A: cuves de 1 mm; courbe B:

cuves de 10 mm).

Nous croyons qu'il se forme un complexe du type:

Nous croyons qu'il se forme un complexe du type:



molécule de DAG entièrement dissociée, $\text{H}_2\text{N}-\text{C}=\text{NO}^-$, placée perpendiculairement au plan du chélate. Ainsi, la coordinance du nickel est satisfaite. Le complexe que nous proposons ne serait stable qu'en présence d'un excès de DAG. La perte des quatre molécules ionisées de DAG conduirait au composé:



chélate dans l'alcali. Ce complexe se décompose lentement et fournit un précipité brunâtre.

La figure 13 nous montre que le complexe Ni-DAG possède un coefficient moléculaire d'extinction élevé (5000 pour la raie 366 de mercure) et nous avons pensé que cette propriété pourrait être intéressante pour un dosage spectrophotométrique du nickel. Nous avons fait des mesures sur une série de solutions renfermant des quantités de nickel très variées et les résultats ont été très intéressants. (figure 14, tableau 17). Malheureusement, le cobalt présente aussi une absorption importante pour la même longueur d'onde. Les oxydants ne produisent aucun changement de la coloration (ce qui est le cas avec la diméthylglyoxime). Tout au plus déterminent-ils une destruction du chélate dissous dans l'alcali.

Tableau 17

Dosage spectrophotométrique du nickel

C_{Ni} M	D^*	C_{Ni} M	D^*	C_{Ni} M	D^*
$4 \cdot 10^{-4}$	1,9	$1 \cdot 10^{-4}$	0,510	$2 \cdot 10^{-5}$	0,108
$3 \cdot 10^{-4}$	1,45	$5 \cdot 10^{-5}$	0,269	$1 \cdot 10^{-5}$	0,056
$2 \cdot 10^{-4}$	1,00	$3 \cdot 10^{-5}$	0,164	$5 \cdot 10^{-6}$	0,034

* cuves de 1 cm, photomètre Eppendorf

$C_{DAGtot} = 5 \cdot 10^{-2}$ M; $C_{NaOH} = 2,5$ N

Figure 13

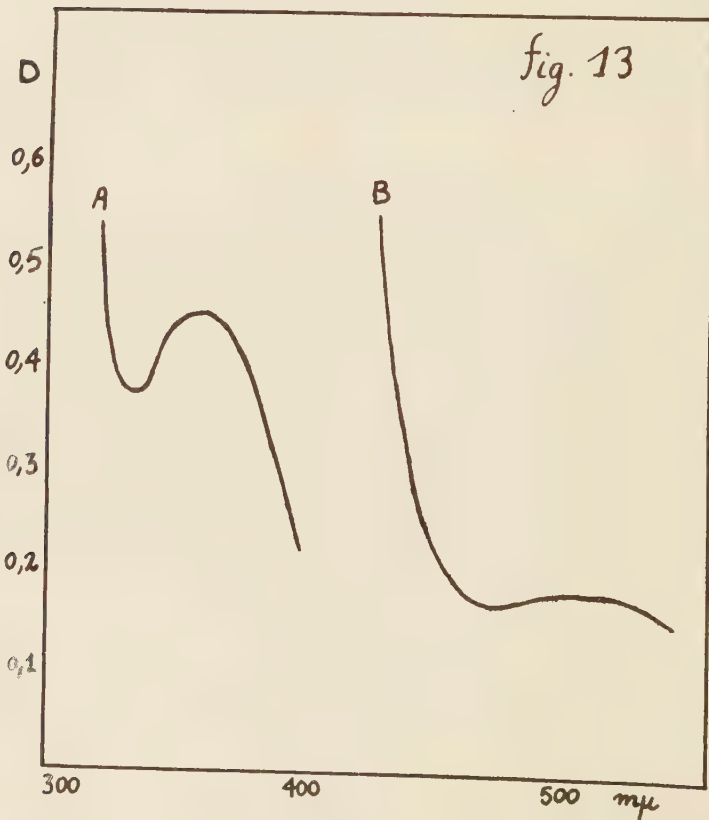
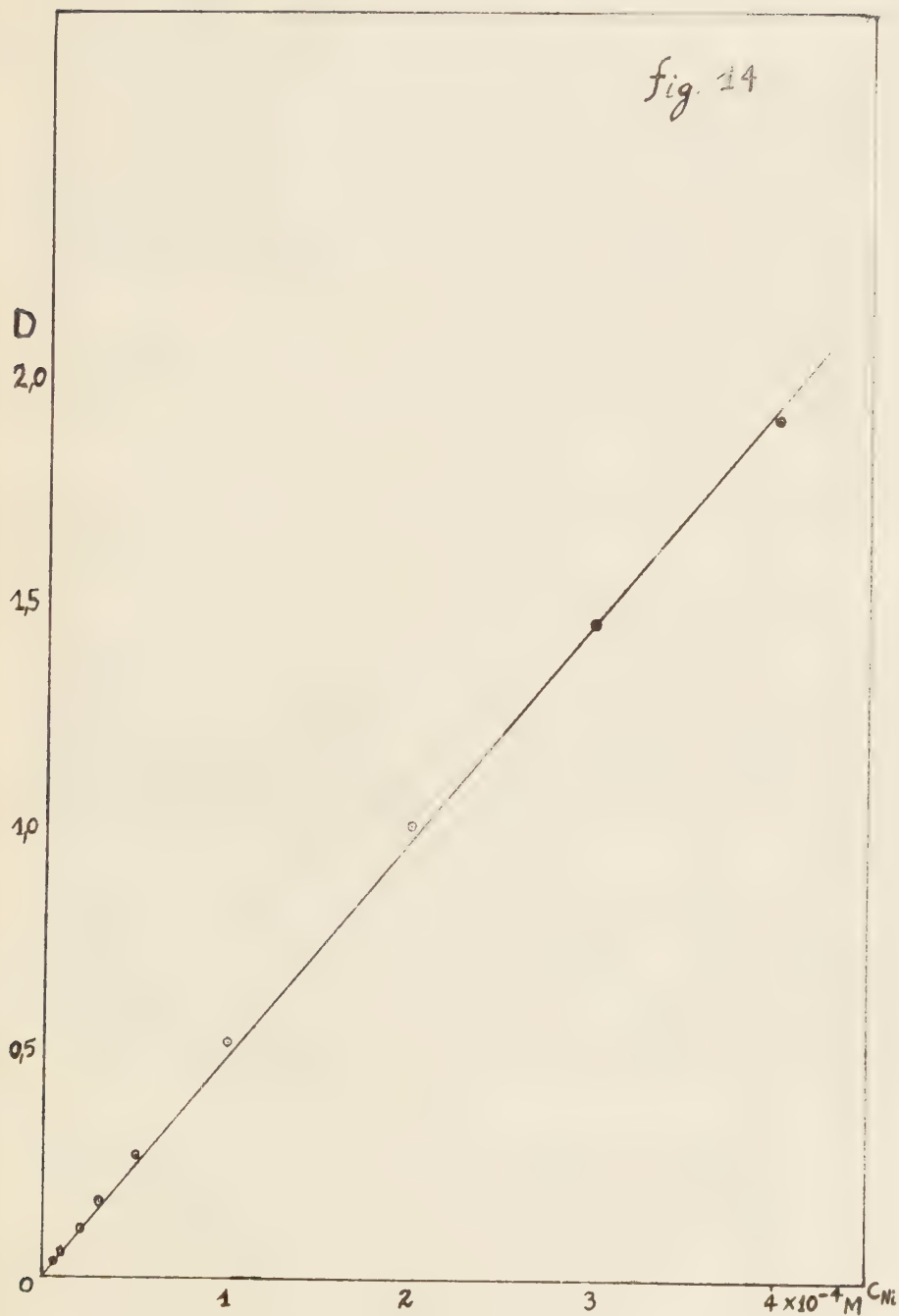


Figure 14



8. ESSAIS D'EXTRACTION DU CHELATE Ni-DAG

Nous avons entrepris un grand nombre d'essais en vue d'extraire le chélate fourni par le nickel et la DAG.

Ce corps s'est avéré insoluble dans tous les solvants organiques suivants: éther, chloroforme, benzène, alcools butylique, isobutylique, amylique et benzylique; nitrobenzène et aniline; ester acétique; diéthylester de l'acide oxalique.

De même, nous avons effectué un essai d'extraction du chélate dissous dans un alcali fort, au moyen de solvants non miscibles aux alcalis concentrés, tels l'acétone, le tétrahydrofurane, le polyéthylèneglycol (carbowax) et la diméthylformamide. Les résultats furent tous négatifs.

Signalons cependant que le chélate neutre est très soluble dans la diméthylformamide, à laquelle il confère une coloration jaune intense.

9. DOSAGE DU NICKEL EN ABSENCE ET EN PRESENCE DE COBALT

Dans notre introduction, nous avons déjà signalé les travaux effectués concernant le dosage du nickel par la DAG.

Poussé par les observations que nous avons eu l'occasion de faire au cours du présent travail et surtout désireux de rendre utiles les données de nos études théoriques, nous avons entrepris une nouvelle étude afin d'établir les conditions optima du dosage du nickel et de la séparation nickel-cobalt.

Tout d'abord, des essais de précipitation du nickel seul ont été effectués. Des solutions acides renfermant du nickel et un léger excès de réactif ont été précipitées avec la soude et l'ammoniaque, à froid et à chaud. Nous avons constaté que la précipitation à chaud donne dans les deux cas des résultats trop faibles. La précipitation à froid avec la soude conduit également à des résultats faibles tandis qu'avec l'ammoniaque on obtient des résultats impeccables.

Les meilleures conditions pour cette précipitation sont les suivantes: la solution renfermant le nickel est rendue faiblement acide (pH 2,5-3). On ajoute une solution du réactif saturée jusqu'à coloration bleue-violette, puis, peu à peu et en

agitant constamment, on ajoute de l'ammoniaque diluée jusqu'à ce que le pH monte à environ 8 (papier "indicateur universel" Merck). On laisse déposer le précipité, on filtre, on lave avec une solution du réactif, puis avec de l'eau. On sèche à 110° à poids constant (env. 1 heure) et on pèse.

Le cobalt, lorsqu'il est présent en petites quantités ($\text{Co/Ni} < 1$) ne gêne pas. Il forme néanmoins avec la DAG un complexe très stable, soluble dans l'eau et coloré en rouge-brun. Pour des quantités de cobalt plus fortes, on observe tout d'abord une co-précipitation et les résultats sont beaucoup trop forts. Puis lorsque le rapport Co/Ni dépasse 5, le nickel ne précipite plus. Le chélate Ni-DAG est peptisé et reste en suspension colloïdale.

Nous avons fait quelques essais de masquage du cobalt que nous signalerons brièvement ici. Deux réactifs ont été utilisés, l'éthylènediamine et l'oxalate d'ammonium.

La première complexe très fortement le cobalt, mais elle forme également avec le nickel un complexe dont la stabilité est telle que l'on n'arrive pas à le précipiter quantitativement, même quand on effectue la précipitation avec un grand excès de réactif.

Par contre, l'oxalate d'ammonium permet de doser le nickel en présence de dix fois plus de cobalt. On chauffe légèrement la solution à analyser et l'on ajoute de l'oxalate d'ammonium jusqu'à disparition complète du précipité rose qui se forme au début. On laisse refroidir et l'on effectue la précipitation en ajoutant le réactif en premier, puis de l'ammoniaque jusqu'à réaction très faiblement alcaline ($\text{pH} \sim 8$). Le précipité est lavé avec une solution d'oxalate d'ammonium, puis avec de l'eau.

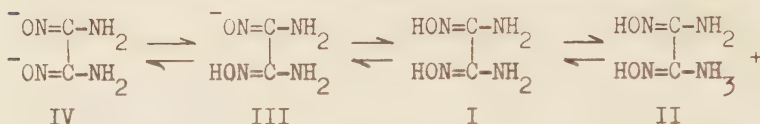
Lorsque le rapport Co/Ni est supérieur à 10 le nickel ne précipite plus, même avec un grand excès de DAG.

Il ressort de notre étude que la DAG ne convient pas pour le dosage du nickel en présence de grandes quantités de cobalt.

10. R E S U M E

Ce travail nous a permis d'établir les faits suivants:

- 1) La préparation de la DAG selon Fischer est nettement améliorée lorsqu'on emploie des températures suffisamment basses.
- 2) En milieu aqueux, la DAG peut s'ioniser selon le schéma suivant:



Les constantes de dissociation sont:

couple:	I/II	I/III	III/IV
pK	$2,95 \pm 0,05$	$11,37 \pm 0,07$	> 13

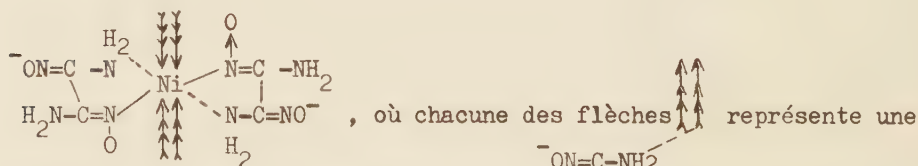
- 3) La solubilité de la DAG dans l'eau est de $15,6 \pm 0,16$ gr/lit (à $21,5^\circ$)
- 4) Le nickel donne, en milieu acide, trois complexes avec la DAG. Leurs formules sont:



constantes de stabilité suivantes:

I : $10^{2,69 \pm 0,21}$, II : $10^{4,70 \pm 0,21}$, III : $10^{7,33 \pm 0,21}$.

- 5) Le chélate Ni-DAG précipite à partir du pH $3,78 \pm 0,04$. Le pH optimum de précipitation est situé entre 7 et 8. La solubilité du chélate dans l'eau est de $4,8 \pm 0,2$ mgr/lit, (pH = $7 \pm 0,25$, $t^\circ = 20^\circ\text{C}$)
- 6) En milieu fortement alcalin et en présence d'un excès de DAG, le nickel fournit un complexe soluble, correspondant très probablement à la formule:



molécule de DAG entièrement dissociée, $\text{H}_2\text{N}-\text{C}=\text{NO}^-$, placée perpendiculairement au plan du chélate.

Le coefficient d'extinction moléculaire du complexe, pour le triplet du mercure à 366 mμ, est de 5000 et les solutions suivent la loi de Beer jusqu'à une concentration de 4.10^{-4} mole/lit. Néanmoins le cobalt donne, lui aussi, un complexe coloré qui absorbe également à la même longueur d'onde.

7) Le chélate est insoluble dans un grand nombre de solvants organiques. Il est soluble dans la diméthylformamide.

8) La précipitation du nickel doit se faire à froid et en présence d'un très léger excès d'ammoniaque (pH final ~ 8). Le cobalt gêne, mais il peut être masqué par l'oxalate d'ammonium. On peut alors doser le nickel en présence de dix fois plus de cobalt.

11. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1) J.Ephraim Ber. 22 - 2305 - (1889)
- 2) E.Fischer Ber. 22 - 1930 - (1889)
- 3) F.Tiemann Ber. 22 - 1936 - (1889)
- 4) Beilstein Vol. 2 p. 557 (H)
- 5) R.Pallaud Chim. Anal. 33 - 239 - (1951)
- 6) R.C.Voter & Ch.V.Banks Anal. Chem. 21 - 1320 - (1949)
- 7) M.Kuraš Mikroch. 32 - 192 - (1944)
- 8) M.Kuraš Col. Trav. Chim. Tchéc. 12 - 198 - (1947)
- 9) L.Tschugaeff & J.Surenjanz Ber. 40 - 181 - (1907)
- 10) R.Chatterjee Sci. & Cult. 3 - 443 - (1938)
- 11) R.Chatterjee J. Ind. Chem. Soc. 18 - 19 - (1941)
- 12) R.Chatterjee J. Ind. Chem. Soc. 15 - 608 - (1938)
- 13) P.R.Dasgupta J. Ind. Chem. Soc. 30 - 761 - (1953)
- 14) J.V.Dubský & A.Okač Col.Trav.Chim.Tchéc. 4 - 388 - (1932)
- 15) J.V.Dubský, M.Kuraš & J.Trtílek Col.Trav.Chim.Tchéc. 7 - 1 -
(1935)
- 16) E.Ružička & M.Kuraš Chem.Listy 46 - 91 - (1952)
- 17) K.Shiura & K.Ishikawa J. Chem. Soc. Jap. (pure chem. sect.)
74 - 355 - (1953)
- 18) B.E.Conway- Electrochemical Data - Elsevier (1952)
- 19) G.Schwarzenbach & H. Ackermann Helv. 30 - 1798 - (1947)

- 20) W.Stenström & N.Goldsmith J. Phys. Chem. 30 - 1683 - (1926)
- 21) Ch.V.Banks & A.B.Carlson Anal. Chim. Acta 7 - 291 - (1952)
- 22) H.von Halban & K.Siedentopf Ztsch. für phys. Ch. 100-208-
(1922)
- 23) G.Rössler Ber. 59 - 2606 - (1926)
- 24) G.Scheibe Ber. 59 - 1321 - (1926)
- 25) G.Scheibe Ber. 59 - 2616 - (1926)
- 26) G.Charlot et R.Gauguin Les méthodes d'analyse des réactions
en solution Masson & Cie Paris (1951)
- 27) P.Job Ann. de Chim. 9 - 113 - (1928)
- 28) W.C.Vosburgh & G.R.Cooper J.Am.Chem.Soc. 63 - 437 - (1941) et
R.K.Gould & W.C.Vosburgh J.Am.Chem.Soc. 64 - 1630 - (1942)
- 29) J.Bjerrum Det Kgl. Danske videnskab. selskab (matem.-fys.
meddel.) XXI-Nr 4 - (1944)
- 30) F.Woldbye Acta Chem. Scand. 9 - 299 - (1955)
- 31) F.Pregl - H.Roth Quantitative Organische Mikroanalyse
Springer Verlag Wien (1947)
- 32) F.Hecht & J.Donau Anorganische Mikrogewichtsanalyse
Springer Verlag Wien (1940)

